Journal für praktische Chemie

N. F. Band 141, Heft 5—8 7. November 1934

Mitteilung aus den Chemischen Laboratorien der Universität und der Technischen Hochschule zu Helsingfors

Über die Einwirkung von Natriumhypobromit auf Dimethylpinakole

Von Baron **John Palmén**

(Eingegangen am 27. Juli 1934)

Seitdem Lieben[1]) durch Studium der Oxydation organischer Verbindungen mit Kaliumhypojodit gezeigt hat, daß dieses nur auf solche einwirkt, welche die Gruppen $-COCH_3$, $-CH(OH)CH_3$ oder in Ausnahmefällen eine Methylengruppe enthalten, haben Alkalihypohalogenitlösungen im allgemeinen als ein spezifisches Reagens auf die zwei erstgenannten Gruppen gegolten.

Alkalische Hypobromitlösungen sind mit großem Erfolg besonders von Tiemann, Semmler und Wallach[2]) in der Terpenchemie für diese sogenannte Bromoform-Spaltung angewandt worden. Da jedoch ein Überschuß von Hypobromit dazu führt, daß das Methyl als Tetrabrommethan abgespalten wird, ist m. E. die Bezeichnung Tetrabrom-methan-Spaltung vorzuziehen. Während unzählige organische Verbindungen, wie Collie[3]) gezeigt hat, beim Erhitzen mit Alkalihypobromit Tetrabrom-methan geben, gibt es auch Fälle, in denen die Reaktion versagt. Dieses hat Harries mit Hübner[4]) im Falle eines Cyclopentenderivates, das eine kernsubstituierte Acetylgruppe enthielt, nachgewiesen. Ebenso haben

[1]) Ann. Chem. Pharm. Spl. 7, 218 (1870).

[2]) Tiemann, Ber. **30**, 254, 597 (1897); Tiemann u. Schmidt, Ber. **31**, 883 (1898); Semmler, Ber. **33**, 276 (1900); Semmler u. Bartelt, Ber. **41**, 386, 870 (1908); Wallach, Ber. **30**, 424 (1897); Ann. Chem. **323**, 346 u. 358 (1902); **339**, 113 (1905).

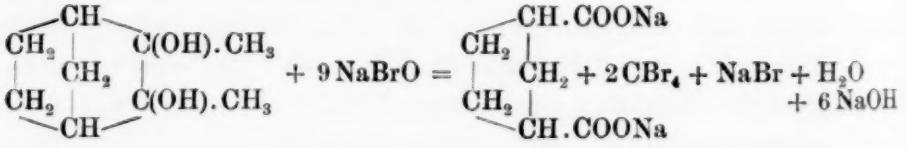
[3]) Journ. Chem. Soc., London **65**, 262—264 (1894).

[4]) Ann. Chem. **296**, 301, 309 (1897).

Harries und Eschenbach[1]) bewiesen, daß ein phenylsubstituiertes aliphatisches 1,6-Diketon mit 2 Acetylen gegen Alkalihypochlorit resistent ist. Das ist freilich nicht der Fall bei einem cyclischen Diketon mit ebenfalls zwei Acetylgruppen, dem Santendiketon, da Semmler und Bartelt[2]) als Oxydationsprodukt Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure vom Schmp. 87° isoliert haben. Bemerkenswert ist jedoch, daß die trans- und nicht die cis-Form der Säure entsteht. Da das Diketon durch Ringaufspaltung des bicyclischen Kohlenwasserstoffes Santen entsteht, muß man annehmen, daß sich die Acetyle auf derselben Seite der Ringebene befinden. Bei einer Wiederholung von Semmler und Bartelts Versuch konnten nur Spuren an trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure isoliert werden.[3])

Dagegen gab ein Santendiketon, das außerdem noch Santenglykol enthielt, die auch von Pospischill[4]) dargestellte cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure vom Schmp. 121°. Es war demnach anzunehmen, daß dieses Reaktionsprodukt vom Santenglykol herrührte, weshalb letzteres mit Natriumhypobromit behandelt wurde. Dabei wurde tatsächlich in guter Ausbeute cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure erhalten. Die erhaltene Tetrabrommethan-Menge bestätigte, daß zwei Methyle abgespalten wurden.

Die Reaktion beweist die Konstitution des Santenglykols und erhärtet analytisch Semmlers Formel für Santen. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



Wie schon erwähnt, liefert die Oxydation des Santendiketons mit Hypobromit — obwohl auf 2 Methyle berechnet ungefähr 50% der theor. Menge Tetrabrom-methan entstehen —, nur

[1]) Ber. **29**, 386 (1896).

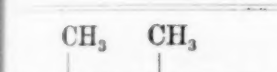
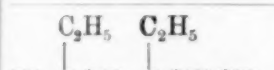
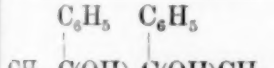
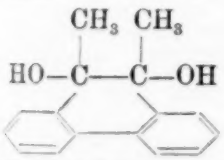
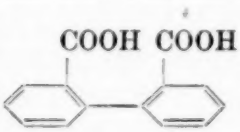
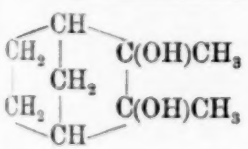
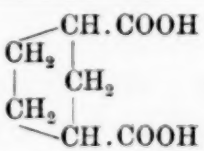
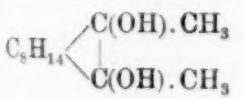
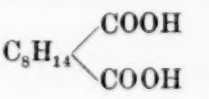
[2]) Ber. **41**, 386 (1908).

[3]) Nach freundlicher Privatmitteilung von Herrn Prof. G. Komppa hat er bei der Oxydation von Santendiketon mit Hypobromit auch nur Spuren der trans-Säure erhalten, während andere Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd und Chromsäure überhaupt keine charakteristischen Oxydationsprodukte lieferten.

[4]) Ber. **31**, 1954 (1898).

Spuren an Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure. Da dagegen bei der Oxydation von Santenglykol die betreffende Säure in guter Ausbeute erhalten wird, sah ich mich veranlaßt, zu untersuchen, ob die Tetrabrom-methan-Spaltung allgemein auf ähnliche Dimethyl-glykole mit Erfolg angewendet werden kann. Zu diesem Zwecke wurden Tetramethyl-äthylen-glykol (Pinakol), Dimethyl-diäthyl-äthylen-glykol, Dimethyl-diphenyl-äthylen-glykol, Dimethyl-dioxy-dihydro-phenanthren, Santenglykol und Dimethyl-dioxy-camphan in dieser Richtung untersucht. In der Tab. 1 sind die Ergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 1[1])

Glykol	Oxydationsprodukt	Ausbeute in %		Überschuß in %		Zeit in Stdn.	NaBrO-Gehalt in %
		CBr_4	Säure	NaBrO	NaOH		
	$CH_3.COOH$	82	69	23,2	50	20	8,6
	$C_2H_5.COOH$	77	53	52,5	50	20	12
	$C_6H_5.COOH$	95	90	34,0	0	30	12
		77	31	8,5	0	20	12
		82	37	34,5	40	20	7
		66	63	100	12	48	8,6

[1]) Vgl. J. Palmén, Inverkan af hypobromit på pinakoner. Ett bidrag till Santenets konstitution. Akademisk avhandling. Helsingfors 1914.

Aus den Versuchen geht hervor, daß die Atomgruppierung $CH_3.\dot{C}(OH).\dot{C}(OH).CH_3$ von Natriumhypobromitlösung ohne Erwärmen unter Abspaltung von zwei Methylen als Tetrabrommethan zur Dicarbonsäuregruppe oxydiert wird.

Um die Hypobromitlösung hinreichend beständig zu halten, ist es zweckmäßig, einen Alkaliüberschuß zu verwenden, der jedoch nicht besonders groß zu sein braucht, da der Alkaligehalt während des Oxydationsverlaufes ständig ansteigt. Ohne ausreichenden Überschuß an Hypobromit hört die Reaktion vollkommen auf.

Gewiß hat die Oxydation mit Hypobromitlösung den Nachteil, daß die großen Salzmengen die Isolierung der Säuren in zufriedenstellender Ausbeute erschweren. Da jedoch die Methode für die Konstitutionsbestimmung von großer Bedeutung ist, wurden zahlreiche Versuche ausgeführt, um womöglich zu einem Modellversuch für die Oxydation dieser Körper mit Hypobromit zu gelangen.

Für diese spätere Versuchsserie wurden Pinakol, Santenglykol und Dimethyl-camphan-glykol verwandt.

Die Hypobromitlauge wurde titriert und an Hand von Blindversuchen festgestellt, in welchem Maße das Hypobromit durch Bromatbildung oder andere Zersetzungsreaktionen an Stärke einbüßt.

Die Ergebnisse sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Glykol	Oxydationsprodukt	Ausbeute in %		Überschuß in %		NaBrO-Gehalt g per Liter		Zeit in Stdn.	
		CBr_4	Säure	NaBrO	NaOH	vorher	nachher	Gesamt	Schüttelz.
Pinakol	Essigsäure	82,6	89,0	20	25	98,7	14,6	120	48
Santenglykol	Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure	78,6	45,6	30	25	98,7	0	120	24
Dimethyl-camphan-glykol	Campher-säure	87,3	68,2	65	25	98,7	35,4	120	48
Blindversuch	—	—	—	—	25	98,7	79,7	120	—

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Tetrabrom-methan-Ausbeuten unter diesen Bedingungen recht zufriedenstellend sind. Sie erreichen zwar nicht ganz die für eine Abspaltung von zwei Methylen berechneten Mengen, doch immerhin 80—90 % der theoretischen Werte. Pinakol und Dimethyl-camphan-glykol geben eine gleiche Rohausbeute mit einem effektiven Überschuß von 20 bzw. 65 % Natriumhypobromit. Die Nebenreaktionen verbrauchen nur einen geringen Teil der Hypobromitlauge, wobei eine geringe Bildung von Bromat während der langen Reaktionszeit doch konstatiert werden konnte.

Beim Santenglykol macht die Ausbeute an Säure nur etwa 46 % aus, wobei man gleichzeitig feststellen kann, daß die Hypobromitlauge sehr schnell vollkommen aufgebraucht wird, ohne daß dies auf einer Bromatbildung beruht. Man kann diese Tatsache wohl so deuten, daß die Cyclopentan-dicarbonsäure sicherlich zuerst gebildet wird, da die Tetrabrom-methan-Menge bis auf fast 80 % kommt, daß aber die Säure wahrscheinlich angegriffen wird. (Auch wenn die in Frage stehende Säure in Wasser leichter löslich ist als Camphersäure, hätte doch eine größere Ausbeute erhalten werden müssen, da auch die Säure aus der eingedampften Mutterlauge durch Extraktion mit Äther gewonnen und berücksichtigt wurde. Es liegt also hier ein Fall vor, in dem die Oxydation mit Hypobromitlauge vorsichtig vorgenommen werden muß; das war auch vorauszusehen, da die Oxydation des Santendiketons einen abnormen Verlauf zeigte. Ein neuer Zusatz von Hypobromitlauge aus dem Blindversuch wurde auch beinahe vollständig verbraucht. Der Blindversuch wiederum zeigt, ein wie großer Teil der Hypobromitlauge während der Reaktionszeit in Bromat usw. übergeht, m. a. W. er gibt den Überschuß an, der unter allen Umständen vorhanden sein muß.

Fassen wir die Resultate dieser Versuchsserien zusammen, so finden wir, daß die Atomgruppierung $CH_3.\dot{C}(OH).\dot{C}(OH).CH_3$ durch Einwirkung von Alkalihypobromit oxydiert wird, so daß

1. die Kohlenstoffbindung zwischen Methyl und den die Hydroxyle tragenden C-Atomen gesprengt wird,
2. die die Hydroxyle tragenden C-Atome zur Carboxylgruppe oxydiert werden,

3. beide Methyle in Form von Tetrabrom-methan abgespalten werden.

Die Reaktion verläuft vollkommen regelmäßig und eignet sich daher ausgezeichnet zur Strukturbestimmung. Sie ist mit Erfolg angewandt worden, um zu beweisen, daß Santen über Santenglykol zu Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure abgebaut werden kann, und zwar entsteht durch Ringaufspaltung, wie die Theorie fordert, die cis-Form.

Die Fortsetzung dieser Arbeit wird klarstellen, ob andere Dimethyl-glykole sich ebenso regelmäßig verhalten. Insonderheit sollen ungesättigte Glykole in den Kreis der Untersuchung gezogen werden, um festzustellen, ob die zu erwartenden ungesättigten Säuren entstehen, oder ob und in welchem Maße Natriumhypobromit-Lauge die Doppelbindungen angreift.

1. Pinakol

10 g krystallwasserfreies Pinakol (Kahlbaum) wurden in 100 ccm Wasser gegeben; 1300 g kalte Hypobromitlauge, aus 150 g Brom und 115 g Natriumhydroxyd, wurde allmählich zugegeben, worauf die Mischung 20 Stunden mit einer Maschine geschüttelt wurde. Es wurden 44 g Tetrabrom-methan durch Filtrieren abgeschieden und die Lösung mit Natriumbisulfit behandelt, um den Überschuß an Hypobromit zu zerstören. Nach Ansäuern mit 25prozent. Phosphorsäure wurde das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach Neutralisation des Destillates mit Soda wurden nach Eindampfen 16 g $CH_3COONa + 3H_2O$ erhalten; theor. 23,0 g.

0,1508 g Silbersalz: 0,0974 g Ag.

CH_3COOAg Ber. Ag 64,64 Gef. Ag 64,59

Wird die Hypobromitlösung so schnell zugesetzt, daß Selbsterwärmung auftritt, so wird das Hypobromit zerstört, weshalb dann hauptsächlich Bromoform abgeschieden wird.

2. Diäthyl-pinakol

10 g Diäthyl-pinakol (Kahlbaum) wurden in 100 ccm Wasser gegeben. Allmählich wurden 900 g Hypobromitlösung, aus 150 g Brom und 75 g Natrium-hydroxyd, zugesetzt, wonach 20 Stunden auf der Maschine geschüttelt wurde. Es konnten

35 g Tetrabrom-methan abfiltriert werden. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure sauer gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach Neutralisation des Destillates mit Soda wurden 7 g $CH_3.CH_2COONa$ erhalten; theor. 13,1 g.

0,180 g Silbersalz: 0,1069 g Ag.

C_2H_5COOAg Ber. Ag 59,63 Gef. Ag 59,39

3. Diphenyl-pinakol

20 g Diphenyl-pinakol (Schmp. 120°), aus Acetophenon nach Angaben von Emmerling und Engler[1]) hergestellt, wurden mit 100 ccm Wasser gemischt. Dazu wurden 540 g Hypobromitlauge, aus 90 g Brom und 45 g Natriumhydroxyd, zugesetzt, wonach die Mischung 30 Stunden geschüttelt wurde. 26 g Tetra-brom-methan wurden abfiltriert und das Filtrat mit Natriumbisulfit behandelt. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure fielen 8 g Benzoesäure vom Schmp. 121° aus; theor. 8,8 g.

0,182 g Subst.: 0,4585 g CO_2, 0,0792 g H_2O.

$C_7H_6O_2$ Ber. C 68,82 H 4,96
Gef. „ 68,71 „ 4,87

4. Dimethyl-dioxy-dihydro-phenanthren

8 g Dimethyl-dioxy-dihydro-phenanthren (Schmp. 164°), dargestellt nach Zincke und Tropp[2]) aus Phenanthrenchinon, wurden mit 100 ccm Wasser gemischt. 312 g Hypobromitlauge aus 52 g Brom und 26 g Natriumhydroxyd wurde in größeren Portionen zugegeben und 20 Stunden auf der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Vom Tetrabrom-methan (17 g) wurde abfiltriert, das Filtrat mit Natriumbisulfit behandelt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach Eindunsten auf ein Drittel des Volumens fielen beim Erkalten 2,5 g Diphensäure vom Schmp. 226–227° aus. Ohne Extraktion der Mutterlauge wird keine größere Ausbeute erhalten; theor. 7,9 g.

0,1611 g Subst.: 0,4089 g CO_2, 0,0581 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_4$ Ber. C 69,40 H 4,16
Gef. „ 69,22 „ 4,04

---

[1]) Ber. **4**, 147 (1871); **6**, 1005 (1873).
[2]) Ann. Chem. **362**, 248 (1908).

5. Santenglykol

10 g Santenglykol vom Schmp. 192—193° wurden in 100 ccm Wasser gegeben. Innerhalb $1^1/_2$ Stunde wurden, anfangs in Portionen von 10 ccm, später in größeren, 1224 g Hypobromitlauge aus 124 g Brom und 100 g Natriumhydroxyd zugesetzt, wonach 10 Stunden geschüttelt wurde. Nach Abfiltrieren von 35 g Tetrabrom-methan wurde das Filtrat nach Eindunsten 25 mal mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung wurden 3 g einer Substanz erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 120—121°, dem Schmelzpunkt der cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure, schmolz; theor. 8,1 g.

0,0876 g Subst. verbrauchten zur Neutralisation 0,0612 g KOH.
Ber. auf $C_5H_8(COOH)_2$ 0,0622 g KOH

0,1416 g Subst.: 0,2762 g CO_2, 0,0821 g H_2O.

$C_7H_{10}O_4$	Ber. C 53,14	H 6,38
	Gef. „ 53,20	„ 6,49

6. Dimethyl-dioxy-camphan

Zu einer Mischung von 5 g Dimethyl-dioxy-camphan (Schmp. 132—133°, hergestellt aus Campherchinon und Methylmagnesium-jodid)[1]) und 200 ccm Wasser wurden 495 g Hypobromitlauge (aus 75 g Brom und 42 g Natrium-hydroxyd) gegeben und 24 Stunden geschüttelt. Danach wurde die Lösung auf etwa 100° erwärmt. Es hatten sich 11 g Tetrabrommethan gebildet, die abfiltriert wurden. Durch die Erwärmung war der größte Teil des Hypobromitüberschusses zerstört worden, weshalb nur eine unbedeutende Menge Natriumbisulfit erforderlich war. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und die Salzmasse nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand, 3,2 g, wurde aus Wasser umkrystallisiert und schmolz bei 186—187°; Mischschmelzpunkt mit d-Camphersäure ebenso; theor. 5,1 g.

0,1526 g Subst.: 0,3368 g CO_2, 0,1132 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$	Ber. C 59,96	H 8,06
	Gef. „ 60,06	„ 8,30

Um festzustellen, ob Bromoform quantitativ in Tetrabrommethan übergeführt wird, und welche Zeit hierzu erforderlich ist, wurde folgender Versuch gemacht:

[1]) Forster, Journ. chem. Soc., London 87, 241 (1905).

Zu 10 g Bromoform wurden 95 g einer aus 15 g Brom und 8 g Natriumhydroxyd bereiteten Natriumhypobromitlösung gesetzt. Nach 24stündigem Schütteln auf der Maschine konnten 12 g Tetrabrom-methan abfiltriert werden, das sofort bei 91 bis 93° schmolz. Theoretisch berechnen sich 13,1 g, was einer Ausbeute von 91% entspricht.

Da die oben angeführten Versuche unzweideutig gezeigt hatten, daß Hypobromit ditertiäre Glykole unter Abspaltung von zwei Methylen als Tetrabrom-methan zu Carbonsäuren oxydiert, daß aber die quantitative Isolierung der Säuren zu wünschen übrig ließ, wurden noch zahlreiche Versuche mit drei Glykolen ausgeführt, die Unlöslichkeit, Schwer- und Leichtlöslichkeit in Wasser repräsentierten. Hierbei wurde als notwendig befunden, durch Titration mit n/10-As_2O_3-Lösung die Abnahme des Hypobromitgehaltes während des Versuchs zu verfolgen. Die Zunahme des Bromatgehaltes zeigt die Selbstzersetzung der Hypobromitlösung an. Zu diesem Zwecke wurde der Hypobromit- plus Bromatgehalt mit n/10-Thiosulfatlösung titriert. Eine Blindprobe zeigte, wie diese Reaktion fortschreitet.

Die folgenden Versuche sind mit dem Ziele gemacht, die Ausbeuten zu verbessern. Der Überschuß an Hypobromit wurde dabei zweckmäßig durch Zusatz von 10% Wasserstoffsuperoxyd zerstört, um unnötig große Salzmengen zu vermeiden. Die von Tetrabrom-methan durch Filtration befreite Lösung wird unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft.

7. Pinakol

9,8 g Pinakol (mit 6 Mol. Krystallwasser) wurde innerhalb einer Zeit von 5 Tagen etwa 48 Stunden lang mit 550 ccm Natrium-hypobromit-Lauge, enthaltend 98,7 g NaBrO per Liter, geschüttelt. Nach 12 Stunden war der Hypobromitgehalt auf 14,6 g/Liter gesunken. Danach nahm er nur unbedeutend ab. 23,2 g Tetrabrom-methan wurden abfiltriert. Der Überschuß des Hypobromits wurde durch Zusatz von 10prozent. Wasserstoffsuperoxyd zerstört, wonach die Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd zur Trockne eingedunstet wurde. Die Essigsäure wurde durch Phosphorsäure in Freiheit gesetzt. Da freies Brom dabei entwickelt wurde, wurde Natriumthiosulfat

zugesetzt, wonach mit Wasserdampf destilliert wurde. Durch Titration wurden 4,62 g Essigsäure festgestellt; theor. 5,19 g.

8. Dimethyl-dioxy-camphan

5 g Dimethyl-dioxy-camphan wurden mit 450 ccm derselben Natriumhypobromitlösung behandelt. Nach 5 Tagen, von denen 2 Tage geschüttelt wurde, war der Hypobromitgehalt auf 35,4 g / Liter heruntergegangen. 14,61 g Tetrabrom-methan wurden abfiltriert. Der Hypobromitüberschuß wurde mit 10proz. Wasserstoffsuperoxyd zerstört, wonach zur Trockne verdampft wurde. Die Salzmasse wurde mit Salzsäure übergossen und, nachdem diese und freigemachtes Brom abgedunstet waren, mit Äther extrahiert. Ausbeute 3,44 g Camphersäure; theor. ber. 5,06.

9. Santenglykol

5 g Santenglykol wurde mit 450 ccm derselben Natriumhypobromitlauge behandelt. Nach 3 Tagen, wovon 12 Stunden unter Schütteln, war das Hypobromit trotz eines 30prozent. Überschusses verbraucht. Aus einer Blindprobe wurde 75 ccm Lauge mit einem Gehalt von etwa 80 g NaBrO im Liter zugefügt. Nach weiteren 2 Tagen, zeitweise unter Schütteln, war der Hypobromitüberschuß nicht ganz verschwunden. 16,66 g Tetrabrom-methan wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde wie im vorhergehenden Versuch behandelt. Ausbeute 2,31 g Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure; theor. 5,06 g.

Die Blindprobe, die, ohne geschüttelt zu werden, bei gleicher Temperatur wie die drei Modellversuche aufbewahrt wurde, zeigte nach 5tägiger Aufbewahrung einen Gehalt von 79,7 g NaBrO im Liter.

Diese Kontrolle des Hypobromitgehaltes zeigt, daß die Oxydation beim Pinakol und Dimethyl-dioxy-camphan einen Endwert erreicht, wogegen Santenglykol, das mehr als die berechnete Menge Hypobromit verbraucht, weitergehend auf Kosten der Ausbeute oxydiert wird. Aus den Versuchen ging hervor, daß die Oxydationen mit Hypobromit am besten mit einer etwa 10proz. Natriumhypobromitlösung durchgeführt werden, die einen Überschuß von 25% Alkali enthält. Die Titration des Hypobromitgehaltes zeigt, wann die Oxydation zu Ende geführt ist.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Die Molekülverbindungen des Borfluorids mit dem Wasser, den Alkoholen und den organischen Säuren[1])

Von **Hans Meerwein** und **Wilhelm Pannwitz**

(Eingegangen am 18. August 1934)

Für Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Borfluorids für kernsynthetische Reaktionen, über die in der nachfolgenden Abhandlung berichtet wird, war die Kenntnis der einfachen Borfluoridverbindungen, insbesondere derjenigen des Wassers, der Alkohole und der organischen Säuren erforderlich. Wir haben daher diese Untersuchung ausgeführt und berichten nachstehend über die erhaltenen Ergebnisse.

Wasser. Die ersten Untersuchungen über die Einwirkung des Borfluorids auf das Wasser und die dabei entstehenden Verbindungen liegen schon sehr weit zurück. Die ersten Angaben stammen bereits aus dem Jahre 1809 und rühren von Gay-Lussac und Thénard[2]) her. Dieselben erhielten beim Sättigen von Wasser mit Borfluorid eine farblose, stark rauchende, der konz. Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,77, die beim Erwärmen einen Teil des Borfluorids wieder abgab. Der Rest des Borfluorids konnte auch durch Destillation nicht entfernt werden. Die erhaltene Flüssigkeit greift manche Metalle z. B. Zink stark an. Sie wurde daher als Fluorborsäure, später von anderer Seite auch als Borfluorosäure und Fluoroxyborsäure bezeichnet.

[1]) Eine vorläufige Mitteilung erschien bereits in den Ber. 66, 411 (1933); vgl. auch W. Pannwitz, Diss. Marburg 1933.

[2]) Gilb. Ann. 32, 1 (1809).

Die Säure wurde später von Davy[1]) und besonders eingehend von Berzelius[2]) untersucht, der fand, daß man bei der Destillation eine oberhalb 100° anscheinend unzersetzt übergehende Fluorborsäure vom spez. Gew. $d_{18} = 1{,}584$ erhält. Die gleiche Säure entstand auch durch Auflösen von Borsäure in Flußsäure. Sie besitzt große Ähnlichkeit mit der konz. Schwefelsäure und greift organische Substanzen heftig an. Bei der Analyse wurde die Zusammensetzung zu $2BF_3$, $5H_2O$ ermittelt.

Später hat dann Basarow[3]) die Versuche von Berzelius nachgeprüft und festgestellt, daß die Fluorborsäure keine einheitliche chemische Verbindung ist, da sie sich bei der Destillation in verschiedene Fraktionen vom Sdp. 160—200° zerlegen läßt, die ein verschiedenes spezifisches Gewicht und verschiedene Zusammensetzung besitzen und daß die von Berzelius ermittelte Zusammensetzung nur einen Zufallswert darstellt.

Zu dem gleichen Resultate gelangte auch Gasselin[4]), der bei der Einwirkung von Borfluorid auf Methylalkohol neben anderen Produkten die Fluorborsäure als eine farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{30}$ 92° und der Dichte $d_{12} = 1{,}574$ enthielt. Für die Zusammensetzung dieser Säure ermittelte er die Formel $BF_3O_3H_4$. Auf Grund dieser Zusammensetzung und der weiteren Eigenschaften dieser Säure schließt Gasselin, daß die bei der Hydratation des Borfluorids entstehende Fluorborsäure ein Gemisch von Flußsäure, Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure sei[5]).

Wie wir feststellten, gelingt es ohne Schwierigkeit ein Borfluorid-dihydrat von der Zusammensetzung BF_3, $2H_2O$

---

[1]) Ann. chim. phys. 86, 200 (1813); Phil. Trans. 1812, 352.

[2]) Pogg. Ann. 58, 503 (1843).

[3]) Bull. Soc. chim. [2] 21, 290 (1873); Ber. 7, 1121 (1874).

[4]) Ann. chim. phys. [3] 7, 5 (1874).

[5]) Landolph, Ber. 12, 1583 (1879) beschreibt zwei Fluorborsäuren, die erste erhalten bei der Einwirkung von Borfluorid auf Anethol von der Zusammensetzung $H_4B_2O_9$, 2HF und eine zweite, erhalten bei der Einwirkung von Borfluorid auf Amylen, von der Zusammensetzung $H_2B_4O_7$, 3HF. Die abenteuerliche Bildungsweise dieser Fluorborsäuren erübrigt ein näheres Eingehen auf diese Untersuchungen.

durch Einleiten von 1 Mol. Borfluorid in 2 Mol. Wasser zu erhalten, nur muß man einen Überschuß von Borfluorid vermeiden und bei der Isolierung der Verbindung die Destillation im Hochvakuum vornehmen. Das so erhaltene Borfluorid-dihydrat siedet vollständig unzersetzt unter 1,2 mm Druck bei 58,5—60° und bildet eine farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. $d_4^{20} = 1{,}623$. Beim Abkühlen erstarrt das Dihydrat zu farblosen Krystallen vom Erstarrungsp. 4,5—5°.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck beginnt sich das Borfluorid-dihydrat bei etwa 140° unter Abgabe von Borfluorid zu zersetzen. Aus der zwischen 140—160° übergehenden Flüssigkeit scheiden sich während der Destillation Schuppen von Borsäure ab. Eine geringfügige Hydrolyse unter Entwicklung von Flußsäure tritt auch bei längerem Aufbewahren des Borfluorid-dihydrats bei Zimmertemperatur ein.

Das Borfluorid-dihydrat mischt sich mit Äther unter starker Wärmetönung, wahrscheinlich unter Bildung eines Oxoniumsalzes; in den sonstigen organischen Lösungsmitteln ist das Borfluorid-dihydrat unlöslich, auch in Anisol, wohl aber mischt es sich überraschenderweise mit Borfluorid–Anisol.

Durch Wasser wird das Borfluorid-dihydrat zu Borsäure und Flußsäure bzw. Borfluorwasserstoffsäure hydrolysiert:

$$BF_3, 2H_2O + H_2O \rightleftharpoons B(OH)_3 + 3HF$$

Bei Anwendung von wenig Wasser scheidet sich die Borsäure krystallinisch ab. Die Reaktion ist, wie schon oben angedeutet, umkehrbar, d. h. es bildet sich das Borfluorid-dihydrat auch beim Auflösen von Borsäure in konz. Flußsäure[1]). Aus dieser Lösung kann das Borfluorid-dihydrat durch Destillation im Hochvakuum gewonnen werden. Allerdings ist das so erhältliche Präparat nicht so rein, wie das nach der oben angegebenen Vorschrift dargestellte.

Das Borfluorid-dihydrat besitzt den Charakter einer starken Säure: Diazoessigester wird explosionsartig zersetzt,

---

[1]) Vgl. Abegg, Fox u. Herz, Ztschr. anorg. Chem. 35, 135 (1903).

Metalle, Metalloxyde und Metallcarbonate lösen sich im Borfluorid-dihydrat wie in einer echten Säure. An Propylen addiert sich das Borfluorid-dihydrat unter Bildung der Borfluoridverbindung des Isopropylalkohols:

$$2CH_3.CH{=}CH_2 + BF_3, 2H_2O = BF_3, 2CH_3.CHOH.CH_3.$$

Versuche zur Darstellung der Alkalisalze des Borfluorid-dihydrats durch Neutralisation der ätherischen Lösung mit Alkalialkoholaten führten bisher nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Auch bei der Einwirkung von Pyridin entsteht kein einheitliches Produkt. Dagegen liefert das Borfluorid-dihydrat mit den sauerstoffhaltigen Basen Cineol und Dioxan sehr charakteristische und ausgezeichnet krystallisierende Oxoniumsalze[1]). Vor allen Dingen ist das sehr stabile Dioxansalz geeignet zur Charakterisierung und zum Nachweis des Borfluorid-dihydrats auch bei Gegenwart anderer Verbindungen. Die Zusammensetzung der beiden Salze ist die folgende:

$$BF_3, 2H_2O, (C_{10}H_{18}O)_2 \quad \text{und} \quad BF_3, 2H_2O, C_4H_8O_2.$$

Es kommen also auf 1 Mol. Borfluorid-dihydrat 2 Mol. Cineol bzw. 1 Mol. Dioxan. Es scheint demnach, daß das Borfluorid-dihydrat in diesen Salzen als zweibasische Säure fungiert.

Beim Einleiten von Borfluorid in das Borfluorid-dihydrat wird noch ein weiteres Mol. Borfluorid aufgenommen unter Bildung des Borfluorid-monohydrats BF_3, H_2O. Im Gegensatz zu der stark exotherm verlaufenden Bildung des Dihydrats tritt bei der Bildung des Monohydrats aus dem Dihydrat nur eine schwache Wärmetönung auf. Das Borfluorid-monohydrat bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. $d_4^{15} = 1{,}777$. Es besitzt schon bei Zimmertemperatur einen erheblichen Borfluoriddruck und raucht daher stark an der Luft. Beim Abkühlen erstarrt es zu rhombischen Blättchen vom Erstarrungsp. 5,4—6°. Beim Erwärmen verliert es 1 Mol. Borfluorid unter Bildung des Borfluorid-dihydrats. Allerdings tritt hierbei eine teilweise Hydrolyse ein, so daß das ent-

[1]) Die charakteristische Fähigkeit der Metall- und Nichtmetallhaloidhydrate zur Bildung von Oxoniumsalzen ist bereits früher betont worden [vgl. Ann. Chem. **455**, 236 (1927); Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **208**, 321 (1932)].

stehende Dihydrat nicht so rein ist, wie das direkt durch Einwirkung von Borfluorid auf 2 Mol. Wasser erhaltene Produkt.

Das Borfluorid-monohydrat stellt ebenso wie das Dihydrat eine starke Säure dar, in der sich z. B. Cellulose schon in der Kälte glatt auflöst. Auch von dem Monohydrat konnte ein Cineol- und ein Dioxan-salz von der Zusammensetzung

$$BF_3, H_2O, (C_{10}H_{18}O)_2 \quad \text{und} \quad BF_3, H_2O, C_4H_8O_2$$

erhalten werden. Alkalisalze des Borfluorid-monohydrats von der Zusammensetzung BF_3, NaOH und BF_3, KOH erhielten wir durch Schütteln von Natrium- bzw. Kaliumhydroxyd mit einer ätherischen Lösung von Borfluorid-ätherat.

Alkohole. Die Einwirkung von Borfluorid auf Alkohole ist gleichfalls bereits von verschiedenen Seiten untersucht worden[1]). Der erste, der zu greifbaren Resultaten gelangte, war Gasselin[2]), der feststellte, daß beim Einleiten von Borfluorid in Methyl- und Äthyl-alkohol in der Kälte genau 1 Mol. Borfluorid von 1 Mol. Alkohol absorbiert wird. Die Destillation der so erhaltenen Produkte lieferte ein Gemisch von Difluorborsäureester, BF_2OR, Borfluorid-ätherat und Fluoroxyborsäure.

Später haben sich Bowlus und Nieuwland[3]) mit der Einwirkung von Borfluorid auf Alkohole beschäftigt und aus den Gefrierpunktskurven des Systems C_2H_5OH—BF_3 auf die Existenz einer Verbindung BF_3, $2C_2H_5OH$ geschlossen. Die Isolierung einer Verbindung im reinen Zustande gelang ihnen jedoch nicht; weiterhin stellten sie fest, daß sich beim Einleiten von Borfluorid in höher molekulare aliphatische Alkohole ölige Kohlenwasserstoffe neben einer schweren, stark rauchenden Flüssigkeit bilden[4]).

Wie wir fanden, bildet das Borfluorid mit den Alkoholen, ebenso wie mit dem Wasser, zwei Reihen von Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung

$$BF_3, 2ROH \quad \text{und} \quad BF_3, ROH.$$

---

[1]) Gay-Lussac u. Thénard, Recherches phys. chim. **2**, 39 (1811); Kuhlmann, Ann. Chem. **33**, 205 (1840).

[2]) Ann. chim. (7) **3**, 35 (1894).

[3]) Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3825 (1931).

[4]) Vgl. Hinton u. Nieuwland, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 2018 (1932).

Die Borfluoridverbindungen von der Zusammensetzung BF_3, 2ROH, welche beim Einleiten von Borfluorid in Alkohole im Molverhältnis 1:2 entstehen, bilden farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeiten, welche dem Borfluorid-dihydrat in vieler Beziehung ähnlich sind und sich, soweit es sich um die Verbindungen der einfacheren primären aliphatischen Alkohole handelt, im Vakuum ohne jede Zersetzung destillieren lassen.

Die Borfluoridverbindungen der sekundären Alkohole zerfallen bei dem Versuch der Destillation in Olefine bzw. deren Polymerisationsprodukte und Borfluorid-dihydrat, z.B.:

$$BF_3, 2CH_3.CHOH.CH_3 = 2CH_3.CH{=}CH_2 + BF_3, 2H_2O.$$

Im gleichen Sinne zerfallen auch die Borfluoridverbindungen der primären Alkohole beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck; ganz langsam tritt diese Zersetzung auch schon bei Zimmertemperatur ein.

Benzylalkohol liefert in geeigneter Verdünnung, mit Borfluorid behandelt, eine sehr unbeständige Borfluoridverbindung: BF_3, $2C_6H_5.CH_2OH$, welche sich nach kurzer Zeit unter Bildung von Borfluoridhydrat und einem hochmolekularen Kohlenwasserstoff $(C_6H_5.CH)_x$ zersetzt[1].

Die physikalischen Eigenschaften der von uns dargestellten Borfluorid-dialkoholate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verbindung	Sdp.	d_4^{20}	n_{He} (t^0)
BF_3, $2CH_3.OH$ . . .	58—59° (4 mm)	1,3115	1,30702 (18°)
BF_3, $2C_2H_5.OH$ . . .	60° (4 mm)	1,1638	1,33444 (19,7°)
BF_3, 2 n-C_3H_7OH . .	56° (2 mm)	1,1059	1,36150 (20°)
BF_3, 2 n-C_4H_9OH . .	69—70° (3 mm)	1,0442	1,37317 (20,2°)
BF_3, $2CH_2ClCH_2OH$.	59° (2,5 mm)	1,4009	1,40841 (17°)
BF_2, $2CCl_3CH_2OH$ . .	Schmp. 40—42°	zersetzt sich bei Destillat.	

Bemerkenswert ist die geringe Stabilität der Borfluoridverbindung des Trichloräthylalkohols, die schon beim Erwärmen im Vakuum auf 40—45° unter quantitativer Abspaltung von Borfluorid zerfällt. Um einen tieferen Einblick in die Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen Borfluorid-dialkoholate zu

[1]) Vgl. Cannizzaro, Ann. Chem. 92, 114 (1854).

gewinnen, haben wir ihre Molekulargewichte bei annähernd gleichen Konzentrationen (2—3 prozent. Lösungen) in Nitrobenzol als Lösungsmittel bestimmt. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse dieser Versuche.

Verbindung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.	Dissoz.-Grad in %
$BF_3 . 2 C_2H_5OH$ . . .	159 160	160	
$BF_3 . 2 n\text{-}C_4H_9OH$ . . .	218 217	216	
$BF_3 . 2 CH_2ClCH_2OH$ . .	170 179	229	38,6 32,8
$BF_3 . 2 CCl_3CH_2OH$ . .	178 186	366	77,1 73,8

Wie man sieht, sind die Borfluoridverbindungen des Äthyl- und n-Butylalkohols in Nitrobenzollösung nicht dissoziiert, während die Borfluoridverbindung des β-Chloräthylalkohols und in noch höherem Grade diejenige des Trichloräthylalkohols in die Komponenten zerfallen sind. Bei der Berechnung des in der dritten Spalte angegebenen Dissoziationsgrades ist angenommen, daß die Borfluoridverbindungen in 1 Mol. Borfluorid und 2 Mol. Alkohol zerfallen. Die Assoziation der Alkohole und eine eventuelle elektrolytische Dissoziation der Borfluorid-dialkoholate ist hierbei nicht berücksichtigt.

Es nimmt also die Beständigkeit der Borfluoridverbindungen mit zunehmender Azidität der Alkohole ab. In Übereinstimmung damit zerfällt die Borfluoridverbindung des Phenols, $BF_3, 2 C_6H_5OH$, wie bereits Gasselin[1]) festgestellt hat, beim Erwärmen quantitativ in ihre Komponenten.

Das Glykol[2]), das als Typus eines zweiwertigen Alkohols gewählt wurde, verbindet sich mit Borfluorid im molekularen Verhältnis 1 : 1, d. h. es kommt auch bei dieser Verbindung, wie bei den Borfluorid-dialkoholaten, auf zwei alkoholische Hydroxylgruppen 1 Mol. Borfluorid. Die Verbindung $BF_3, CH_2OH . CH_2OH$,

[1]) Ann. chim. (7) 3, 67 (1894).

[2]) Gasselin (a. a. O., S. 65) hat vergeblich versucht, eine Borfluoridverbindung des Glykols zu erhalten.

bildet farblose Krystalle, die bei 42—44° schmelzen. Kurz oberhalb des Schmelzpunktes tritt unter Abgabe von Borfluorid und gleichzeitiger Verharzung Zersetzung ein.

Die Borfluorid-dialkoholate gleichen in ihren Eigenschaften dem Borfluorid-dihydrat. Wie dieses stellen sie stark saure Flüssigkeiten dar[1]), welche Diazoessigester explosionsartig zersetzen, sowie Carbonate und Metalloxyde auflösen. Charakteristische Salze konnten bisher nicht gewonnen werden. An Olefine addieren sie sich unter Bildung von Borfluoridverbindungen der Äther:

$$BF_3, 2CH_3OH + CH_3.CH{=}CH_2 = BF_3, O\begin{matrix}CH_3\\CH(CH_3)_2\end{matrix} + CH_3OH$$

Hierbei reagiert anscheinend nur eines der beiden Alkoholmoleküle.

In der Kälte nehmen die Borfluorid-dialkoholate noch ein weiteres Mol. Borfluorid auf unter Bildung der Borfluorid-mono-alkoholate von der allgemeinen Formel: BF_3, ROH. Diese sind nicht unzersetzt destillierbar, rauchen stark an der Luft und zerfallen schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit in der von Gasselin[2]) angegebenen Weise in Olefine, Fluorborsäureester und Borfluoridhydrat. Alkalisalze des Borfluorid-methylats von der Formel BF_3, CH_3ONa bzw. BF_3, CH_3OK konnten durch Einwirkung von festem Natrium- bzw. Kalium-methylat auf eine ätherische Lösung von Borfluorid-ätherat erhalten werden.

Organische Säuren. Die organischen Säuren geben mit Borfluorid, ebenso wie das Wasser und die Alkohole, zwei Verbindungsreihen von der allgemeinen Zusammensetzung

$$BF_3, 2RCOOH \text{ und } BF_3, RCOOH.$$

Die Borfluoridverbindungen der einfachen Paraffin- und Olefin-carbonsäuren von der Zusammensetzung BF_3, 2RCOOH bilden farblose, an der Luft ganz schwach rauchende, ölige Flüssigkeiten, welche sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zerfallen sie unter Abgabe von Borfluorid. Die physikalischen Eigen-

[1]) Vgl. Nieuwland, Vogt u. Foohey, Amer. Chem. Soc. 52, 1019 (1930); Bowlus u. Nieuwland, ebenda 53, 3836 (1931).

[2]) A. a. O.

schaften der von uns dargestellten Borfluoridverbindungen dieser Art sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verbindung	Sdp.	d_4^{20}	$n_{He}(t^0)$
$BF_3, 2HCOOH$ . . .	43—44° (11 mm)	1,5145	1,35720 (21,1°)
$BF_3, 2CH_3COOH$ . . .	53—54° (10 mm)	1,3421	1,36915 (21,1°)
$BF_3, 2C_2H_5COOH$ . .	60—60,5° (12 mm)	1,2283	1,38070 (21,6°)
$BF_3, 2n\text{-}C_3H_7COOH$ . .	64° (11 mm)	1,1506	1,38840 (21,8°)
$BF_3, 2CH_3CH{:}CHCOOH$	81—82° (12,5 mm)	unter teilw. Zersetzung	

Die Borfluoridameisensäure zerfällt ganz langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 75° in Kohlenoxyd und Borfluorid-dihydrat:

$$BF_3, 2HCOOH \longrightarrow BF_3, 2H_2O + 2CO$$

Polare oder leicht polarisierbare Gruppen setzen, wenn sie sich in Nachbarschaft zur Carboxylgruppe befinden, die Stabilität der Borfluoridverbindungen herab. So spaltet die Borfluoridverbindung der Crotonsäure schon bei der Destillation im Vakuum einen Teil des Borfluorids ab. Die Borfluorid-benzoesäure verliert das gesamte Borfluorid beim Erhitzen im Vakuum auf 70—75°. Besonders deutlich zeigt sich dieser Einfluß der polaren Gruppen bei den chlorierten Essigsäuren. Die Borfluoridverbindung der Monochloressigsäure verliert schon beim Erhitzen im Vakuum auf 80° das gesamte Borfluorid wieder; die Dichloressigsäure nimmt nur unterhalb −15° Borfluorid auf, das schon bei Zimmertemperatur vollständig wieder entweicht. Die Trichloressigsäure endlich vermag sich auch bei tiefen Temperaturen nicht mit Borfluorid zu vereinigen [1]).

Die aus den gleichen Gründen wenig stabilen Borfluoridverbindungen der Oxalsäure, Bernsteinsäure und Maleinsäure konnten wir nur in der Weise gewinnen, daß wir die Säuren in Borfluorid-ätherat lösten bzw. suspendierten und nunmehr Borfluorid einleiteten. Unter diesen Bedingungen wird von allen drei Säuren unter schwacher Wärmeentwicklung Borfluorid im molekularen Verhältnis 1 : 1 aufgenommen. Die erhaltenen Molekülverbindungen lassen sich aus Borfluoridätherat, eventuell unter Zusatz von Borfluorid, umkrystalli-

[1]) Bowlas u. Nieuwland, a. a. O. geben an, daß sowohl die Mono- wie die Trichloressigsäure keine Verbindungen mit Borfluorid geben.

sieren. Beim Schmelzpunkt zersetzen sich alle drei Verbindungen unter Abgabe von Borfluorid. Ganz besonders leicht zerfallen die Borfluoridverbindungen der Oxalsäure und Maleinsäure, diejenige der Bernsteinsäure ist etwas beständiger.

Auch bei den Borfluoridverbindungen der Alkohole haben wir, wie bereits erwähnt, die Beobachtung gemacht, daß die Stabilität der Komplexe durch eine zur OH-Gruppe benachbarte polare oder leicht polarisierbare Gruppe (CCl-, CCl_3-, C_6H_5-Gruppe) abnimmt.

Diese Erscheinung, die nicht etwa auf die Borfluoridverbindungen beschränkt ist, sondern für alle Molekülverbindungen gilt, dürfte damit zusammenhängen, daß eine bereits stark polarisierte Gruppe (im vorliegenden Falle die OH-Gruppe) weniger leicht polarisierbar ist, als eine nicht oder nur schwach polarisierte[1]), und daß die Stabilität der Molekülverbindungen in erster Linie von der Größe der Polarisierbarkeit der sich aneinanderlagernden Moleküle bzw. der in Frage kommenden Atomgruppen abhängt.

Beim Einleiten von Borfluorid in die oben beschriebenen Borfluoridverbindungen der Zusammensetzung BF_3, 2 RCOOH wird bei den einfachen Paraffin- und Olefin-carbonsäuren noch ein weiteres Mol. Borfluorid aufgenommen unter Bildung von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung BF_3, RCOOH. Diese sind im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verbindungen, abgesehen von der Ameisensäureverbindung, bei Zimmertemperatur fest, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

Verbindung	Schmp.	Krystallform
BF_3, HCOOH*)	− 20—21°	lange Nadeln
BF_3, CH_3COOH	23—24°	rhombische Krystalle
BF_3, C_2H_5COOH . . .	28—29°	feine Nadeln
BF_3, n-C_3H_7COOH . . .	29—30°	Nadeln
BF_3, $CH_3CH:CHCOOH$*)	35—36°	lancettförmige Blättchen

*) zersetzt sich beim Aufbewahren

Die Borfluoridverbindungen der Zusammensetzung BF_3, RCOOH sind nicht unzersetzt destillierbar. Sie spalten viel-

[1]) Vgl. W. Hückel, Theorien der organischen Chemie II, S. 27, Anm. 1.

mehr beim Erwärmen bzw. bei der Destillation 1 Mol. Borfluorid ab, unter Übergang in die Verbindungen von der Zusammensetzung BF_3, 2 RCOOH.

Auf die große Acidität der Borfluoridverbindungen der organischen Säuren ist bereits früher hingewiesen worden[1]). Die Darstellung von charakteristischen Salzen gelang jedoch bisher in keinem Fall.

Durch die vorstehenden Untersuchungen hat sich also ergeben, daß in den stabilen, unzersetzt destillierenden Borfluoridverbindungen des Wassers, der Alkohole und der Carbonsäuren stets auf 1 Mol. Borfluorid 2 Mol. der betreffenden Verbindung kommen. Da das Bor in allen bisher bekannten Verbindungen koordinativ vierwertig auftritt, führt diese Beobachtung zu dem bemerkenswerten Resultat, daß die eine Koordinationsstelle des Bors durch das Doppelmolekül des Wassers, der Alkohole und der Carbonsäuren besetzt sein muß. Dieses Ergebnis steht zweifellos mit der bekannten Assoziationsneigung dieser drei Verbindungsklassen in Zusammenhang. Die nicht oder nur schwach assoziierenden, hydroxylfreien sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie die Äther, die Ketone und Säureester, geben dementsprechend mit Borfluorid im allgemeinen stabile Verbindungen im molekularen Verhältnis 1 : 1[2]).

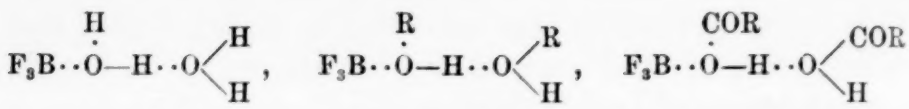
Die größere Stabilität des Borfluorid-dihydrats und der Borfluorid-dialkoholate gegenüber dem Borfluorid-monohydrat und den Borfluorid-monoalkoholaten scheint darauf hinzudeuten, daß das Wasser und die Alkohole im dimolekularen Zustande eine geringere Reaktionsfähigkeit besitzen, als in Form der einfachen Moleküle.

Unter Berücksichtigung der Erfahrungen über den Assoziationsvorgang bei Dipolmolekülen wird man die Borfluoridverbindungen des Wassers, der Alkohole und der organischen Säuren im Molverhältnis 2 : 1 folgendermaßen zu formulieren haben:

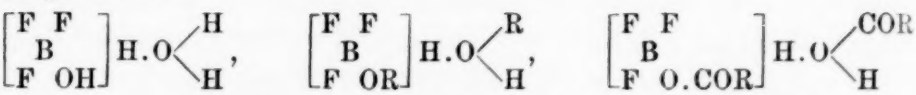
---

[1]) Ann. Chem. **455**, 250 (1927); Sitzungsber. Naturw. Marburg **64**, 129 (1929).

[2]) Vgl. auch Nieuwland, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 2017 (1932); Sugden, Journ. Chem. Soc., London **1932**, 1492, 1497.



Angesichts der großen Acidität der in Frage stehenden Borfluoridverbindungen und ihrer namentlich beim Borfluoridhydrat zutage tretenden Neigung zur Bildung von Oxoniumsalzen, könnte man daran denken, die Verbindungen im Molverhältnis 2:1 als Oxoniumsalze der Verbindungsreihe 1:1 zu betrachten und demgemäß folgende Formulierungen ins Auge fassen:



Diese Formeln unterscheiden sich, wie man sieht, nicht sehr von den vorhergehenden. Trotzdem wird man diese Formeln ablehnen müssen, da bei der Destillierbarkeit dieser Verbindungen eine heteropolare Formulierung derselben wenig wahrscheinlich ist.

Die stark saure Natur der Borfluorid-hydrate, der Borfluorid-alkoholate und der Borfluoridverbindungen der organischen Säuren weist auf eine starke Deformation der OH-Bindungen in diesen Molekülverbindungen hin. Diese Deformation bewirkt, wie schon weiter oben hervorgehoben, eine Herabsetzung der Polarisierbarkeit der Moleküle, die in der Molekularrefraktion der Verbindungen, die ein Maß für ihre Polarisierbarkeit darstellt, zum Ausdruck kommen muß.

Wir haben daher von einer Reihe der vorstehend beschriebenen sowie von bereits bekannten Borfluoridverbindungen, soweit sie flüssig sind und sich unzersetzt destillieren lassen, die Molekularrefraktionen bestimmt. Um die Molekularrefraktionen der untersuchten Borfluoridverbindungen miteinander vergleichen zu können, haben wir von den gefundenen MR-Werten den Wert für die Molekularrefraktion des Borfluorids in Abzug gebracht, der kürzlich von Klemm[1]) experimentell zu 6,0 bestimmt worden ist. Die so erhaltenen Werte für die Molekularrefraktion der angelagerten Komponente haben wir mit den normalen, aus den Atomrefraktionen berechneten Werten verglichen.

[1]) Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **213**, 115 (1933).

Die so gewonnenen, in der letzten Spalte der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Differenzwerte können als Maß für die Polarisierbarkeit (und damit zugleich auch für die bereits vorhandene Deformation) der angelagerten Komponente angesehen werden, wenn man annimmt, daß die Molekularrefraktion des Borfluorids in den verschiedenen Verbindungsklassen annähernd konstant ist. Natürlich handelt es sich bei diesen Zahlen nur um relative, nicht um absolute Werte, da die Molekularrefraktion des zweifellos gleichfalls stark deformierten Borfluoridmoleküls[1]) nicht bekannt und auch nicht abzuschätzen ist.

Verbindung	MR_{He}	MR_{He} der angelagerten Komponente		Diff.
		gef.	ber.	
BF_3, $2HCOOH$	23,15	17,15	16,71	+0,44
BF_3, $2CH_3COOH$	31,62	25,62	25,94	−0,32
BF_3, $2C_2H_5COOH$	40,83	34,83	35,18	−0,35
BF_3, $2C_3H_7COOH$	50,14	44,14	44,41	−0,27
BF_3, $2H_2O$	12,51	6,52	7,45	−0,93
BF_3, $2CH_3OH$	19,22	13,22	16,69	−3,47
BF_3, $2C_2H_5OH$	28,17	22,17	25,92	−3,75
BF_3, $2n\text{-}C_3H_7OH$	37,65	31,65	35,16	−3,51
BF_3, $2n\text{-}C_4H_9OH$	47,11	41,11	44,39	−3,28
BF_3, $2O(CH_3)_2$	17,60	11,60	13,08	−1,48
BF_3, $2O(C_2H_5)_2$	26,63	20,63	22,31	−1,68
BF_3, $2n\text{-}O(C_3H_7)_2$	36,16	30,16	31,55	−1,39
BF_3, $2N(C_2H_5)_3$	36,34	30,34	33,84	−3,5

Wie man sieht, sind die Differenzen zwischen der gefundenen und berechneten Molekularrefraktion der angelagerten Komponente, abgesehen von dem Wert für die Borfluoridameisensäure sämtlich negativ, d. h. die Polarisierbarkeit der angelagerten Komponente ist, wie dies ja auch zu erwarten ist[2]), durch die Komplexbildung herabgesetzt. Im übrigen ersieht man aus obiger Tabelle, daß innerhalb einer Gruppe von Verbindungen z. B. der Borfluoridverbindungen der organischen Säuren, der Alkohole und der Äther, die Depression der Molekularrefraktion einen ziemlich konstanten Wert be-

[1]) Vgl. Ulich u. Nespital, Ztschr. angew. Chem. **1931**, 750; Ph. Ch. Abt. B. **16**, 153 (1932).

[2]) Vgl. K. Fajans, Naturwiss. **11**, 165 (1923).

sitzt, daß aber in dieser Hinsicht zwischen den einzelnen Verbindungsklassen sehr große Differenzen bestehen. Man könnte versucht sein, aus der Größe der Deformation, wie sie in der Größe der Depression der Molekularrefraktion zum Ausdruck kommt, Rückschlüsse auf die Stabilität der Borfluoridverbindungen zu ziehen. Doch scheint uns das bisherige Beobachtungsmaterial für so weitgehende Schlüsse noch nicht ausreichend zu sein. Soviel scheint aber aus den vorliegenden Untersuchungen hervorzugehen, daß die Bestimmung der Molekularrefraktion von Molekülverbindungen geeignet ist, einen weiteren Einblick in die Veränderungen zu vermitteln, die die Verbindungen bei der Komplexbildung erleiden. Wir beabsichtigen daher, die Untersuchung der Molekularrefraktion von Molekülverbindungen weiter zu verfolgen.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Bemerkungen

Darstellung des Borfluorids. Das Borfluorid wurde im wesentlichen nach den Angaben von Krause und Nitsche[1]) dargestellt. Ein Ansatz von 78 g Bortrioxyd, 450 g Kaliumborfluorid und 1,2 Liter konz. Schwefelsäure liefert 275—295 g Borfluorid. Sämtliche Teile der Apparatur sind durch Normalschliffe miteinander verbunden. Auch bei der Destillation der Borfluoridverbindungen wurden nur Apparaturen mit Glasschliffen verwendet.

Analysenmethode. Die Analyse der Borfluoridverbindungen bereitete uns anfangs erhebliche Schwierigkeiten, die aber überwunden werden konnten. Das Fluor wurde nach den Starckschen Angaben als Bleichlorfluorid bestimmt. Da kürzlich I. Fischer und H. Peisker[2]) eine eingehend systematische Untersuchung über diese ausgezeichnete Methode veröffentlicht haben, brauchen wir nicht näher auf diese einzugehen.

Die Borbestimmung erfolgte in Anlehnung an eine von Wherry und Chapin[3]) gegebene Vorschrift durch Destil-

[1]) Ber. **54**, 2786 (1921).
[2]) Ztschr. anal. **95**, 225 (1933).
[3]) Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 1691 (1908).

lation im Methylalkoholdampf. Das nach dem Ausfällen des Fluors als Bleichlorfluorid erhaltene Filtrat wird bis auf 20 bis 30 ccm abdestilliert. Das Destillat wird gegen p-Nitrophenol oder Methylrot genau neutralisiert und die übergegangene Borsäure in bekannter Weise nach Zusatz von Glyzerin mit n/10-Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert (Borsäuremenge I). Der Rückstand wird mit 20 g Chlorcalcium versetzt und die Borsäure mit Methylalkoholdampf als Ester übergetrieben. Zum vollständigen Übertreiben der Borsäure sind etwa 300—400 ccm Methylalkohol erforderlich. Das Destillat wird mit n/1-Kalilauge alkalisch gemacht und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird mit n/1-Salzsäure gegen p-Nitrophenol oder Methylrot neutralisiert, die Kohlensäure durch Erwärmen der Lösung im Vakuum entfernt und die Borsäure nach Zusatz von Glyzerin titriert (Borsäuremenge II). Aus der gefundenen Borsäuremenge I und II wird der Borgehalt berechnet.

Bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung von Borfluoridverbindungen verwendet Schiemann[1]) eine Mischung von Bleichromat und Kupferoxyd zur Füllung des Rohres. Wir fanden es, um ein Zusammenschmelzen zu verhindern, für zweckmäßiger, die beiden Substanzen zu trennen, und das erste Drittel des Rohres mit Kupferoxyd die letzten zwei Drittel mit Bleichromat zu füllen. Der aus dem Ofen herausragende Teil des Rohres wird mit feinem Bleichromat gefüllt. Die Substanz wird mit einer Mischung von pulverisiertem Kupferoxyd und Bleichromat vermischt. Unter diesen Bedingungen gelangt, wie wir uns überzeugten, keine Borsäure und Flußsäure in die Absorptionsapparate.

Molekülverbindungen des Borfluorids mit Wasser

Borfluorid-dihydrat, BF_3, $2H_2O$

Das Borfluorid-dihydrat kann entweder durch Einleiten von 1 Mol. Borfluorid in 2 Mol. Wasser oder einfacher so erhalten werden, daß man das Wasser mit Borfluorid annähernd sättigt und die dem überschüssigen Borfluorid entsprechende Menge Wasser hinzufügt.

[1]) Ber. 62, 3043 (1929).

In 24 g destilliertes Wasser wird unter guter Kühlung Borfluorid eingeleitet bis Borfluorid unabsorbiert aus dem Reaktionsgefäß entweicht. Die Absorption erfolgt unter Schlierenbildung und starker Wärmeentwicklung. Aufgenommen werden 76,5 g Borfluorid, während sich für das Molverhältnis 1 : 2 45,3 g berechnen. Zu dem so erhaltenen Reaktionsgemisch fügt man unter guter Kühlung 16,5 g eiskaltes Wasser, entsprechend den mehr eingeleiteten 31,2 g Borfluorid, hinzu. Ein geringer Überschuß von Wasser schadet nichts, da in diesem Falle bei der nachfolgenden Destillation zunächst das überschüssige Wasser abdestilliert. Hingegen tritt bei einem Überschuß an Borfluorid bei der Destillation stets eine Zersetzung ein. Das Borfluorid-dihydrat wird dann der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Unter 1,2 mm Druck gehen bei 58,5—60° konstant 112 g Borfluorid-dihydrat über, was einer Ausbeute von 96% entspricht. Das Borfluorid-dihydrat bildet farblose Blättchen vom Schmp. 4,6—5°.

$d_4^{20} = 1{,}623$; $n_{He}^{20} = 1{,}31498$; daraus $MR_{He} = 12{,}51$.

0,2013 g Subst.: 1,521 g PbClF. — 0,2467 g Subst.: 23,03 ccm NaOH.

$BO_2H_4F_3$	Ber.	F 54,88	B 10,18
	Gef.	„ 54,99	„ 10,1

Das Borfluorid-dihydrat ist mischbar mit Äther und mit Borfluorid-anisol. In allen übrigen organischen Lösungsmitteln, auch in Anisol, ist es unlöslich. Beim Erhitzen unter normalem Druck tritt bei etwa 140° Zersetzung ein unter Abspaltung von Borfluorid und Flußsäure; im Destillat scheiden sich Blättchen von Borsäure aus.

Darstellung des Borfluorid-dihydrats aus Flußsäure und Borsäure

22,7 g Bortrioxyd (1 Mol.) werden in 100 g Flußsäure (40prozent.) eingetragen und das Wasser im Vakuum abdestilliert. Sobald die Temperatur auf 80° gestiegen ist, wird mit der Quecksilberpumpe weiterdestilliert, $Sdp._{1,5} = 60°$. Schmp. −8 bis −5°. $d_{20}^{20} = 1{,}606$.

0,4167 g Subst.: 2,9913 g PbClF.

$BO_2H_4F_3$	Ber.	F 54,88	Gef. F 52,18.

Anlagerung von Borfluorid-dihydrat an Propylen[1])

23 g Borfluorid-dihydrat wurden in einer Propylenatmosphäre geschüttelt. Innerhalb 4 Tagen wurden 10 g Propylen aufgenommen (ber. 16,2 g für 2 Mol.). Das farblose Reaktionsprodukt wurde alkalisch gemacht und abdestilliert, bis reines Wasser überging. Das Destillat wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und das sich abscheidende Öl destilliert. Erhalten wurden 2,5 g Diiso-propyläther vom Sdp. 65—75° und 9,2 g Isopropylalkohol vom Sdp. 75—82°. Äthylen wird unter den gleichen Bedingungen von Borfluorid-dihydrat nicht aufgenommen.

Cineolsalz des Borfluorid-dihydrats, $BF_3, 2H_2O, (C_{10}H_{18}O)_2$

Zu 25 g Cineol läßt man unter guter Kühlung und Umschütteln 7,2 g Borfluorid-dihydrat eintropfen. Hierbei entstehen zunächst rotbraun gefärbte Krystalle, die nach Zugabe von 5 g Cineol und gelindem Erwärmen auf 35—40° unter kräftigem Schütteln farblos werden. Man saugt unter Feuchtigkeitsabschluß ab, wäscht zunächst mit Cineol, dann mit Petroläther, bis der Geruch des Cineols verschwunden ist. Zur Reinigung löst man die Krystalle in möglichst wenig Anisol, fügt Petroläther hinzu und läßt einen Teil des Lösungsmittels im Vakuum abdunsten. Man erhält so feine Nadeln vom Schmp. 59,5—61° u. Zers. Die Krystalle sind etwa 1 Woche haltbar.

0,2002 g Subst.: 0,4263 g CO_2, 0,1786 g H_2O. — 0,3957 g Subst.: 0,7357 g PbClF. — 0,5603 g Subst.: 12,18 ccm n/10-NaOH.

$C_{20}H_{40}O_4BF_3$	Ber. C 58,2	H 9,7	B 2,63	F 13,8
	Gef. „ 58,11	„ 9,98	„ 2,34	„ 13,5

Dioxansalz des Borfluorid-dihydrats, $BF_3, 2H_2O, C_4H_8O_2$

Zu einer Mischung von 5,9 g Dioxan und 15 ccm Petroläther läßt man unter Schütteln und Kühlen 5 g Borfluorid-dihydrat hinzutropfen. Das Salz scheidet sich sofort krystallinisch ab. Es wird abgesogen und mit Petroläther nachgewaschen. Das Salz ist leicht löslich in Dioxan und läßt sich aus einer Mischung von Dioxan und Petroläther oder

[1]) Der Versuch wurde von Herrn Dr. W. Burneleit ausgeführt.

noch besser aus Anisol umkrystallisieren. Farblose, prismatische Säulen, die bei 142° u. Zers. schmelzen. Es ist anscheinend unbegrenzt haltbar und nicht feuchtigkeitsempfindlich.

0,1913 g Subst.: 0,1733 g CO_2, 0,101 g H_2O. — 0,1974 g Subst.: 0,8184 g PbClF; 10,22 ccm n/10-NaOH.

$C_4H_{12}O_4BF_3$	Ber.	C 25,0	H 6,29	B 5,65	F 29,7
	Gef.	„ 24,7	„ 5,91	„ 5,60	„ 30,1

Borfluorid-monohydrat, BF_3, H_2O

In 12,3 g Borfluorid-dihydrat wird Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei keine erhebliche Wärmeentwicklung auftritt. Aufgenommen wurden 7,8 g (ber. 8 g). Beim Erwärmen verliert das Monohydrat 1 Mol. Borfluorid und geht unter teilweiser Zersetzung in das Borfluorid-dihydrat über. Erstarrungsp. 5,4—6°. $d_4^{20} = 1{,}773$.

0,1673 g Subst.: 1,5238 g PbClF. — 0,1924 g Subst.: 22,21 ccm n/10-NaOH.

H_2OBF_3	Ber.	F 66,41	B 12,61
	Gef.	„ 66,13	„ 12,49

Das Borfluorid-monohydrat löst Cellulose zu einer zunächst farblosen Lösung, aus der sich jedoch bald eine verkohlte Masse abscheidet.

Cineolsalz des Borfluorid-monohydrats, $BF_3, H_2O, (C_{10}H_{18}O)_2$

5,2 g Borfluorid-monohydrat läßt man unter Schütteln und guter Kühlung zu 27,9 g Cineol und 10 ccm Petroläther hinzutropfen. Das Salz scheidet sich in Form von hellbraunen, rhombischen Krystallen ab, die abgesogen und zunächst mit 25 ccm Cineol und dann mit 30 ccm Petroläther gewaschen werden. Auf diese Weise wird das Salz rein weiß und trocken erhalten. Schmp. 71—73° u. Zers. Das Salz ist recht unbeständig und zersetzt sich in $1\frac{1}{2}$ Tagen. Es muß daher direkt nach seiner Darstellung analysiert werden.

0,1104 g Subst.: 0,2453 g CO_2, 0,0975 g H_2O. — 0,2788 g Subst.: 0,542 g PbClF; 6,75 ccm n/10-NaOH.

$C_{20}H_{38}O_3BF_3$	Ber.	C 60,8	H 9,7	B 2,75	F 14,46
	Gef.	„ 60,6	„ 9,88	„ 2,61	„ 14,12

Dioxansalz des Borfluorid-monohydrats, $BF_3, H_2O, C_4H_8O_2$

3,8 g Borfluorid-monohydrat werden unter Schütteln und Kühlen in eine Mischung von 4,7 g Dioxan und 15 ccm Petroläther eingetropft. Die ausfallenden Krystalle werden abgesogen und mit je 3 ccm Dioxan und 3 ccm Petroläther gewaschen. Nadelförmige Krystalle, die bei 128—130° u. Zers. schmelzen; es hält sich etwa 3 Tage.

0,1988 g Subst.: 0,199 g CO_2, 0,108 g H_2O. — 0,2863 g Subst.: 1,2776 g PbClF; 16,67 ccm n/10-NaOH.

$C_4H_{10}O_3BF_3$	Ber.	C 27,6	H 5,08	B 6,2	F 32,8
	Gef.	„ 27,3	„ 6,08	„ 6,3	„ 32,4

Anlagerung von Alkalihydroxyden an Borfluorid

Natriumsalz des Borfluorid-monohydrats, $BF_3, NaOH$

Zu einer aus 0,87 g Natrium und 0,69 ccm Wasser unter 10 ccm Äther hergestellten Suspension von Natriumhydroxyd fügt man 6,09 g Borfluorid-ätherat unter Kühlung hinzu (10 proz. Überschuß) und schüttelt das Gemisch auf der Maschine. In Abständen von je 6 Stunden wird 1 ccm der ätherischen Lösung herauspipettiert und die Borfluoridabnahme durch Titration mit n-Kalilauge auf Zusatz von Glycerin unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator verfolgt. Nach 18 Stunden ist das Borfluorid fast vollständig verschwunden und eine weitere Abnahme in weiteren 6 Stunden nicht mehr festzustellen. Das erhaltene farblose Krystallpulver wird unter Feuchtigkeitsabschluß abgesogen und mit wenig absolutem Äther nachgewaschen. Es löst sich in Wasser mit alkalischer Reaktion. Das Natrium wird nach den Angaben von Herz und Abegg[1]) durch Abrauchen der Substanz im Platintiegel mit einigen Tropfen Schwefelsäure und Methanol bestimmt.

0,1781 g Subst.: 1,2897 g PbClF; 16,14 ccm n/10-NaOH. — 0,1546 g Subst.: 0,1004 g Na_2SO_4.

$BOHF_3Na$	Ber.	B 10,04	F 52,85	Na 21,33
	Gef.	„ 9,81	„ 52,58	„ 21,03

[1]) Ztschr. anorg. Chem. 35, 129 (1903).

Kaliumsalz des Borfluorid-monohydrats, BF_3, KOH

Das Kaliumsalz wird in analoger Weise aus 0,97 g Kalium, 0,45 ccm Wasser und 3,14 g Borfluorid-ätherat dargestellt. Es gleicht in seinen Eigenschaften dem Natriumsalz.

0,110 g Subst.: 0,6984 g PbClF; 8,94 ccm n/10-NaOH. — 0,1668 g Subst.: 0,1185 g K_2SO_4.

$BOHF_3K$	Ber. B 8,73	F 46,0	K 31,55
	Gef. „ 8,8	„ 46,08	„ 31,88

Molekülverbindungen des Borfluorids mit Alkoholen

Ebenso wie bei der Darstellung des Borfluorid-dihydrats ist es auch bei der Darstellung der Borfluorid-dialkoholate von der allgemeinen Formel BF_3, 2 ROH zweckmäßig, etwas weniger Borfluorid einzuleiten, als dem Molekülverhältnis 1 : 2 entspricht, da sonst bei der nachfolgenden Destillation eine Zersetzung eintritt. Sollte versehentlich zuviel Borfluorid eingeleitet worden sein, so muß vor der Destillation eine entsprechende Menge Alkohol hinzugefügt werden. Die Ausbeuten an Borfluorid-dialkoholaten sind praktisch quantitativ.

Die Borfluoridverbindungen der Alkohole von der Zusammensetzung BF_3, 2 ROH bilden farblose, an der Luft nicht rauchende, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeiten, die längere Zeit ohne Zersetzung haltbar sind. Beim Erhitzen zerfallen sie bei etwa 140° in der im theoretischen Teil angegebenen Weise. Sie sind mischbar mit Äther, Dioxan, Anisol und Nitrobenzol, unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Beim Einleiten von Borfluorid nehmen sie ein weiteres Mol. Borfluorid auf unter Bildung der Borfluorid-monoalkoholate von der Zusammensetzung BF_3, ROH. Diese rauchen stark an der Luft und zersetzen sich rasch, so daß auf ihre nähere Charakterisierung verzichtet wurde. Da die physikalischen Eigenschaften der Borfluorid-dialkoholate bereits in den Tabellen auf S. 128 und 129 wiedergegeben sind, seien nachstehend nur die Analysenergebnisse tabellarisch zusammengestellt (vgl. nächste Seite).

Einwirkung von Borfluorid auf Isopropylalkohol

In 42 g absoluten Isopropanols wurden unter guter Kühlung 35 g Borfluorid eingeleitet (ber. 24 g). Es entsteht eine farb-

Verbindung	C		H		F	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$BF_3, 2CH_3OH$	18,2	18,0	6,1	6,3	43,22	43,0
$BF_3, 2C_2H_5OH$	30,02	29,8	7,56	7,65	35,64	35,7
$BF_3, 2n\text{-}C_3H_7OH$ . . .	38,31	38,1	8,58	8,61	30,33	30,3
$BF_3, 2n\text{-}C_4H_9OH$ . . .	44,45	44,36	9,33	9,5	26,4	26,1
$BF_3, 2CH_2ClCH_2OH$ . .	20,98	20,9	4,41	4,33	24,9	25,4
$BF_3, 2CCl_3CH_2OH$ . .	—	—	—	—	15,55	15,1

lose, klare Flüssigkeit. Beim Versuch der Vakuumdestillation erfolgt bei etwa 120° Badtemperatur lebhafte Zersetzung unter Abspaltung von Propylen und Borfluorid. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten. Die untere erweist sich durch den Sdp. (68—72°/10 mm; Schmp. 3,2—4°) und das Dioxansalz (Schmp. 138°) als Borfluorid-dihydrat. Die obere Schicht ist halogenfrei, nimmt lebhaft Brom auf und siedet bei 1 mm Druck bis über 200°, stellt also ein Gemisch polymerer Propylene dar.

Borfluoridverbindung des Glykols, $BF_3, CH_2OH.CH_2OH$

In 5 g gut gekühltem Borfluorid-ätherat werden 3,8 g Glykol gelöst. Dann wird unter schwacher Kühlung Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet; Aufnahme 4 g (ber. 4,2 g). Aus der Lösung krystallisieren beim Stehen schöne kleine Nadeln. Diese werden mit Hilfe einer Tauchnutsche gut trocken gesogen und zeigen dann einen Schmp. von 42—44°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt beginnt bei etwa 100° Zersetzung, indem Borfluorid entweicht und sich eine dicke ölige, rotgefärbte Schmiere bildet. Die Borfluoridverbindung ist unlöslich in Nitrobenzol und Anisol. In Äther und Dioxan erfolgt Auflösung ohne spätere Rekrystallisation.

0,1892 g Subst.: 0,1293 g CO_2, 0,0845 g H_2O. — 0,1628 g Subst.: 0,9755 g PbClF.

$C_2H_6O_2BF_3$	Ber. C 18,48	H 3,65	F 43,9
	Gef. „ 18,63	„ 4,4	„ 43,5

Anlagerung von Alkalialkoholaten an Borfluorid

Natriumsalz des Borfluorid-monomethylalkoholats, BF_5, CH_3ONa

Aus 1,15 g Natriumstaub, 1,6 g Methanol und 10 ccm Äther wird in der üblichen Weise eine Suspension von Natrium-

methylat hergestellt. Dann werden 8,5 g Borfluoridätherat (10% Überschuß) hinzugefügt und solange geschüttelt, bis keine weitere Borfluoridabnahme in der ätherischen Lösung festgestellt werden kann (12 Stunden). Das erhaltene farblose Salz wird abgesogen und mit wenig absolutem Äther nachgewaschen.

0,180 g Subst.: 1,1545 g PbClF; 14,51 ccm n/10-NaOH. — 0,1456 g Subst.: 0,0855 g Na_2SO_4.

CH_3OBF_3Na	Ber. F 46,78	B 8,88	Na 18,88
	Gef. „ 46,57	„ 8,72	„ 19,02

Kaliumsalz des Borfluorid-monomethylalkoholats, BF_3, CH_3OK

Das Kaliumsalz wird in der analogen Weise aus 1,22 g Kalium, 2 g Methanol und 6,3 g Borfluorid-ätherat in 10 ccm absol. Äther dargestellt. Die Umsetzung war nach $1^1/_2$ tägigem Schütteln vollständig.

0,1633 g Subst.: 0,9351 g PbClF; 11,86 ccm n/10-NaOH. — 0,1832 g Subst.: 0,1164 g K_2SO_4.

CH_3OBF_3K	Ber. F 44,31	B 7,84	K 28,36
	Gef. „ 41,58	„ 7,85	„ 28,5

Anlagerung von $BF_3, 2CH_3OH$ an Propylen[1])

22,9 g Borfluorid-dimethylalkoholat wurden in einer Propylenatmosphäre geschüttelt. Nach 5 Tagen waren 22,6 g Propylen aufgenommen und das Reaktionsgemisch hatte sich in zwei Schichten getrennt. Man gießt in überschüssige gekühlte Natronlange und destilliert das Gemisch, bis reines Wasser übergeht. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat gesättigt und das sich abscheidende Öl destilliert. Erhalten 6,1 g Methyl-isopropyläther vom Sdp. 31—38°. Der höher siedende und nicht mit Dampf flüchtige Abteil besteht aus Polymerisationsprodukten des Propylens.

Borfluoridverbindung des β-Chloräthylalkohols, $BF_3, 2CH_2Cl.CH_2OH$

In 23,9 g Äthylenchlorhydrin werden unter guter Kühlung 7,8 g Borfluorid eingeleitet (ber. 10,2 g). Bei der nachfolgenden

[1]) Ausgeführt von Herrn Dr. W. Burneleit.

Destillation erhält man 25 g einer farblosen, nicht rauchenden Flüssigkeit vom Sdp.$_{2\cdot5}$ 59°.

$d^{20}_4 = 1{,}4009$; $d^{17}_4 = 1{,}4039$; $n^{17}_{He} = 1{,}40841$, daraus $MR_{He} = 38{,}87$

0,1954 g Subst.: 0,1497 g CO_2, 0,0756 g H_2O, — 0,260 g Subst.: 0,9085 g PbClF.

$C_4H_{10}O_2Cl_2BF_3$	Ber. C 20,98	H 4,41	F 24,9
	Gef. „ 20,9	„ 4,33	„ 25,4

Molekülverbindungen des Borfluorids mit organischen Säuren

Die Darstellung der Borfluoridverbindungen von der Zusammensetzung BF_3, 2RCOOH erfolgt bei den flüssigen Säuren einfach durch Einleiten der berechneten Menge Borfluorid in die Säuren und anschließender Destillation im Vakuum. Die erhaltenen Borfluoridverbindungen sind farblose, an der Luft kaum rauchende Flüssigkeiten von unbegrenzter Haltbarkeit, die beim Abkühlen nicht erstarren. Sie lösen sich in Äther und Nitrobenzol. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt teilweise Zersetzung ein.

Aus diesen Verbindungen erhält man die Borfluoridverbindungen der Zusammensetzung BF_3, RCOOH durch weiteres Einleiten von Borfluorid. Die Aufnahme erfolgt langsam und ohne wesentliche Wärmetönung. Die erhaltenen Borfluoridverbindungen sind, abgesehen von der Borfluoridameisensäure, bei Zimmertemperatur fest. Sie werden durch Absaugen mittels einer Tauchnutsche von flüssigen Bestandteilen befreit. Die Verbindungen rauchen stark an der Luft. Bei der Destillation im Vakuum entweicht zunächst Borfluorid, dann destillieren die Säuren der Zusammensetzung BF_3, 2RCOOH über, die sich mit dem abgespaltenen Borfluorid teilweise wieder vereinigen, so daß man auf diesem Wege ein wechselndes Gemisch der Borfluoridverbindungen im Molverhältnis 1:2 und 1:1 erhält[1].

Da die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen bereits im theoretischen Teil in den Tabellen auf S. 131 und 132 zusammengestellt sind, geben wir in der nachstehenden Tabelle nur die Analysen dieser Verbindungen wieder. Daran

[1] Vgl. Bowlus und Nieuwland, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3837 (1931), die aus diesen Gründen keine einheitlich zusammengesetzte Borfluoridverbindung der Propionsäure erhalten konnten.

schließt sich dann eine kurze Beschreibung der Borfluoridverbindungen der festen Säuren an, die auf einem abweichenden Weg gewonnen wurden.

Verbindung	C		H		F		B	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
BF_3, HCOOH	10,54	10,73	1,8	2,3	50,08	49,4	9,55	10,02
BF_3, 2 HCOOH	15,2	15,17	2,5	2,59	35,7	35,98	6,8	6,68
BF_3, CH_3COOH	18,8	19,01	3,2	3,63	44,46	43,8	8,48	8,19
BF_3, 2 CH_3COOH	25,55	25,39	4,3	4,47	30,3	30,05	5,76	5,63
BF_3, C_2H_5COOH	25,25	25,63	4,3	4,5	40,2	39,5	7,6	7,2
BF_3, 2 C_2H_5COOH . . .	30,3	30,22	5,6	5,78	26,4	26,55	5,01	4,78
BF_3, n-C_3H_7COOH . . .	30,8	31,12	5,2	5,79	36,59	35,98	6,94	6,83
BF_3, 2 n-C_3H_7COOH . . .	39,35	39,46	6,6	6,94	23,4	23,25	4,4	4,78
BF_3, $CH_3CH:CH.COOH$.	31,2	30,4	3,93	3,54	37,06	36,9	7,03	7,62
BF_2, $2CH_3CH:CH.COOH$.	40,02	40,19	5,04	5,32	23,76	23,36	4,51	4,25
BF_3, 2 $CH_2Cl.COOH$ . .	—	—	—	—	22,2	21,3	—	—

Bei der Borfluoridverbindung der Monochloressigsäure leitet man zunächst bei etwa 55° Borfluorid ein, wobei unter starker Erwärmung Verflüssigung eintritt, dann wird bei niedriger Temperatur bis zur Sättigung eingeleitet, wobei etwas mehr Borfluorid als dem Molverhältnis 1:2 entspricht aufgenommen wird. Man gibt die dem Überschuß an Borfluorid entsprechende Menge Monochloressigsäure hinzu und schmilzt im geschlossenen Gefäß zusammen. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemisch zu farblosen Krystallen, die mittels einer Tauchnutsche abgesogen, den Schmp. 40—42° zeigen. Bei der Destillation wird unter Abspaltung von Borfluorid die Monochloressigsäure zurückgewonnen. In Nitrobenzollösung nimmt die Monochloressigsäure kein Borfluorid auf.

Borfluorid-benzoesäure, BF_3, C_6H_5COOH[1])

Die Darstellung der Borfluorid-benzoesäure erfolgt am besten durch Einleiten von Borfluorid in eine Lösung von Benzoesäure in Borfluorid-ätherat; hierbei wird die berechnete Menge Borfluorid aufgenommen. Die Borfluorid-benzoesäure krystallisiert aus Borfluorid-ätherat in langen feinen Nadeln vom Schmp. 90—91,5° u. Zers. Beim Schmelzen im Vakuum entweicht das gesamte Borfluorid.

[1]) Vgl. Bowlus u. Nieuwland, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3837 (1931).

0,1054, 0,3492 g Subst.: 0,4323, 1,4185 g PbClF.

$C_7H_6O_2BF_3$ Ber. F 30,0 Gef. F 29,8, 29,49

Borfluorid-phenylessigsäure, $BF_3, C_6H_5CH_2.COOH$

19 g Phenylessigsäure werden in 45 g Borfluorid-ätherat suspendiert und dann unter Kühlung Borfluorid eingeleitet. Unter Erwärmung geht alles in Lösung und 9,2 g Borfluorid werden aufgenommen (ber. 9,5 g). Nach längerem Stehenlassen des Reaktionsgemisches krystallisieren feine lange Nadeln aus, die äußerst feuchtigkeitsempfindlich sind. Unter Durchleiten von trockner Luft werden sie abgesogen und zeigen einen Schmelzpunkt von 56—59° u. Zers. Die Krystalle sind in Nitrobenzol löslich und geben beim Erwärmen im Vakuum alles Borfluorid wieder ab.

0,2418 g Subst.: 0,9357 g PbClF.

$C_8H_8O_2BF_3$ Ber. F 27,9 Gef. F 28,1.

Borfluorid-oxalsäure, $BF_3, \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$

7 g wasserfreie Oxalsäure werden in 24 g Borfluorid-ätherat gelöst und ohne Kühlung Borfluorid eingeleitet. Die Gewichtsaufnahme beträgt 6 g (ber. 5,2 g). Aus der Lösung krystallisiert dann die Borfluorid-oxalsäure in langen Nadeln, die bei 57—58° u. Zers. schmelzen. Die Borfluorid-oxalsäure löst sich in der Wärme in Borfluorid-ätherat. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten reine Oxalsäure ab. Beim Erwärmen oberhalb des Schmelzpunktes tritt lebhafte Zersetzung unter Abspaltung von Kohlenoxyd ein.

0,3378, 0,1707 g Subst.: 1,659, 0,8467 g PbClF.

$C_2H_2O_4BF_3$ Ber. F 36,1 Gef. F 36,0, 35,7

Borfluorid-maleinsäure, $BF_3, \begin{matrix}CH.COOH\\\|\\CH.COOH\end{matrix}$

4,2 g Maleinsäure werden in 11 g Borfluorid-ätherat suspendiert und Borfluorid eingeleitet. Hierbei werden 2 g Borfluorid aufgenommen (ber. 2,2 g), wobei vollständige Lösung eintritt. Aus der Lösung scheidet sich die Borfluorid-maleinsäure in Form feiner, zu Büscheln vereinigter Nadeln aus, die

bei 75—82° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in Anisol und Nitrobenzol. Aus Borfluorid-ätherat kann sie nur unter gleichzeitigem Einleiten von Borfluorid umkrystallisiert werden. Beim Zersetzen der Verbindung mit Natriumacetatlösung wird Maleinsäure zurückgebildet. Fumarsäure ließ sich nicht nachweisen.

0,3249, 0,4208 g Subst.: 1,3424, 1,756 g PbClF.

$C_4H_4O_4BF_3$ Ber. F 31,0 Gef. F 30,0, 30,3

Borfluorid-bernsteinsäure, $BF_3, \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$

5,1 g Bernsteinsäure werden in 13,4 g Borfluorid-ätherat suspendiert und 2,9 g Borfluorid eingeleitet (ber. 2,9 g). Hierbei geht die Bernsteinsäure vollständig in Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich die Borfluorid-bernsteinsäure in Form kleiner Nadeln ab, die abgesogen und aus Borfluorid-ätherat umkrystallisiert werden. Schmp. 82—84° u. Zers.

0,136, 0,2304 g Subst.: 0,5821, 0,961 g PbClF.

$C_4H_6O_4BF_3$ Ber. F 30,8 Gef. F 30,3 31,1.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Synthesen von Ketonen und β-Diketonen mit Hilfe von Borfluorid[1])

Von **Hans Meerwein** und **Dieter Vossen**

(Eingegangen am 18. August 1934)

Das Aluminiumchlorid läßt sich bei der Friedel-Craftsschen Reaktion teilweise mit recht gutem Erfolge durch andere Metallchloride wie $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $SbCl_3$ und $SbCl_5$ ersetzen. Dagegen ist das dem Aluminiumchlorid besonders nahestehende Bortrichlorid für diesen Zweck wenig geeignet und nur in einigen Ausnahmefällen anwendbar[2]). Günstigere Ergebnisse lassen sich z. B. bei der Synthese homologer Benzolkohlenwasserstoffe mit dem Borfluorid erzielen[3]), was wohl mit der größeren Neigung dieser Verbindung zur Bildung von Komplexverbindungen, speziell komplexen Halogenosäuren, zusammenhängen dürfte. Die Wirksamkeit des Borfluorids bleibt jedoch bei diesen Synthesen meist beträchtlich hinter derjenigen des Aluminiumchlorids zurück. Nachdem in der voranstehenden Abhandlung gezeigt wurde, daß die Borfluoridverbindungen des Wassers, der Alkohole und der organischen Säuren durch eine besonders große Bildungstendenz und Beständigkeit ausgezeichnet sind, erschien die Verwendung des Borfluorids bei solchen kernsynthetischen Reaktionen besonders aussichtsreich, bei denen im Verlaufe der Reaktion Wasser, Alkohole oder organische Säuren abgespalten werden.

Dies ist auch in der Tat der Fall. So erhält man aus Benzol, Toluol und Anisol mit Essigsäure-anhydrid

[1]) Eine vorläufige Mitteilung erschien bereits in Ber. 66, 411 (1933); vgl. auch D. Vossen, Dissertation Marburg 1934.

[2]) Vgl. I. G. Farbenindustrie A.-G., E. P. 321843.

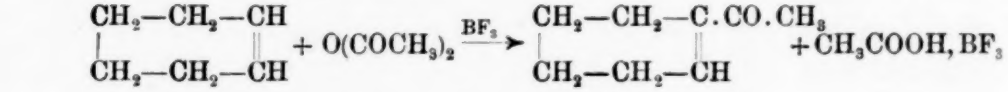
[3]) D.R.P. 513414.

und Borfluorid die entsprechenden Ketone: Acetophenon, p-Methylacetophenon und p-Methoxyacetophenon in einer Ausbeute von 13,7, 70,9 und 95% d. Th.

Überraschenderweise läßt sich das Dimethylanilin nicht mit Essigsäure-anhydrid und Borfluorid kondensieren, was vielleicht damit zusammenhängt, daß das Dimethylanilin mit Borfluorid eine recht beständige Molekülverbindung $(CH_3)_2N.C_6H_5, BF_3$ bildet.

Das Essigsäure-anhydrid läßt sich bei der Kondensation mit Anisol mit gleich günstigem Erfolge durch Essigsäure ersetzen.

Aus Cyclohexen, Essigsäure-anhydrid und Borfluorid gewinnt man das Tetrahydro-acetophenon

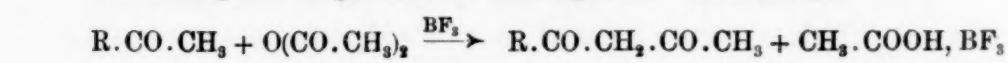


in einer Ausbeute von 27% d. Th.

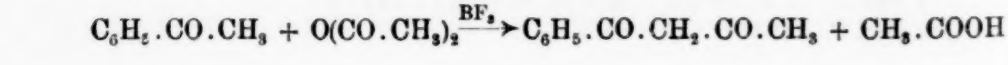
Sämtliche Reaktionen verlaufen schon bei Zimmertemperatur durch einfaches Sättigen der Reaktionsmischungen mit Borfluorid. Die Ausbeuten werden beeinträchtigt durch eine Selbstkondensation, welche die aliphatischen Säureanhydride unter dem Einfluß von Borfluorid erleiden; über diese Reaktion wird weiter unten berichtet.

Die angeführten Reaktionen bilden ein vollständiges Analogon zu den bekannten Friedel-Craftsschen Ketonsynthesen und besitzen, da sich keine Ausbeutesteigerungen ergeben, kein weiteres präparatives Interesse.

Hinausgehend über die mit Aluminiumchlorid und ähnlichen Metallchloriden erzielbaren Reaktionen lassen sich mit Hilfe von Borfluorid Synthesen von β-Diketonen durch Einwirkung von Borfluorid auf Gemische von Monoketonen und Säureanhydriden durchführen. Die Reaktion verläuft ganz allgemein nach folgender Gleichung:

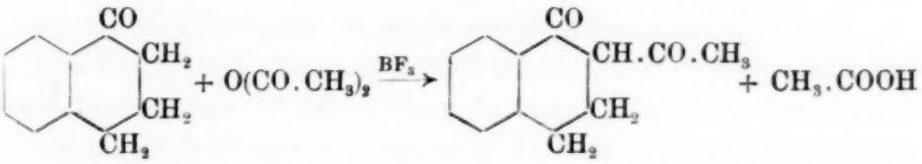


So entsteht aus Acetophenon und Essigsäure-anhydrid Benzoylaceton in einer Ausbeute von 83% d. Th.:

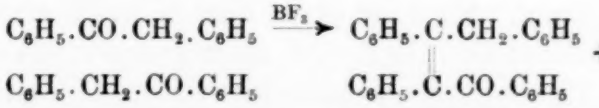


Es ist dies die zur Zeit wohl bequemste Methode zur Bereitung dieser Verbindung. Benzoesäureanhydrid und Acetophenon reagieren nicht in gleichartiger Weise unter Bildung von Dibenzoylmethan; auch bei Verwendung von Benzoesäure-essigsäure-anhydrid kann die Synthese dieser Verbindung nicht erzwungen werden.

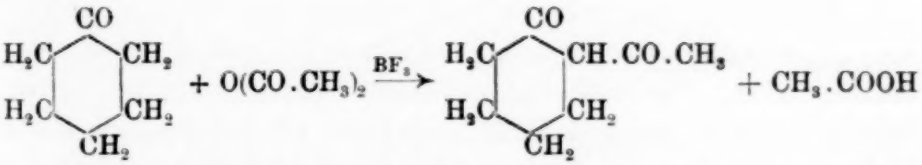
Ebenso wie das Acetophenon reagiert das α-Tetralon mit Essigsäure-anhydrid und Borfluorid unter Bildung von β-Acetyl-α-tetralon (Ausbeute 83% d. Th.):



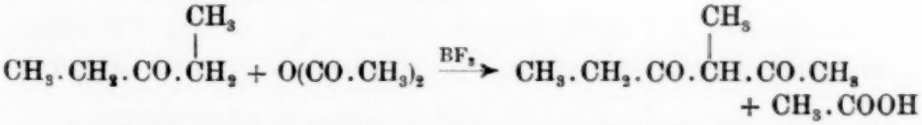
Dagegen konnte eine Acetylierung des Desoxybenzoins auf diesem Wege nicht erreicht werden. Das Borfluorid wirkt vielmehr in diesem Falle wasserabspaltend auf das Desoxybenzoin ein unter Bildung von 1,2,3,4-Tetraphenyl-buten-2-on-1:



Auch mit alipathischen und alicyclischen Ketonen läßt sich die Synthese von β-Diketonen mit gutem Erfolge durchführen. So erhält man aus Cyclohexanon und Essigsäure-anhydrid das 2-Acetyl-cyclohexanon-1 in einer Ausbeute von 56% d. Th.:



Aus Diäthylketon entsteht in 62,5 prozent. Ausbeute das 3-Methyl-2,4-diketo-hexan:



Schließlich kondensiert sich auch das Aceton mit Essigsäureanhydrid in gleicher Weise zum Acetylaceton:

$$CH_3 . CO . CH_3 + O(CO . CH_3)_2 \xrightarrow{BF_3} CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3 + CH_3 . COOH, BF_3$$

Da schon, wie unten beschrieben, das Essigsäure-anhydrid allein beim Behandeln mit Borfluorid und nachfolgendem Erwärmen mit Wasser Acetylaceton liefert, konnte das Eintreten dieser Reaktion nur dadurch bewiesen werden, daß die Ausbeute an Acetylaceton bei einem Essigsäure-anhydrid-Acetongemisch um etwa 30% größer ist, als sich aus der angewandten Essigsäure-anhydridmenge allein berechnet.

Daß sich die Diketonsynthese auch bei ungesättigten Ketonen durchführen läßt, wurde beim Benzalaceton gezeigt. Dasselbe liefert, mit Essigsäureanhydrid und Borfluorid kondensiert, das bereits von Lampe und Milobedzka[1]) beschriebene ω-Benzalacetylaceton:

$$C_6H_5 . CH{=}CH . CO . CH_3 \xrightarrow{BF_3} C_6H_5 . CH{=}CH . CO . CH_2 . CO . CH_3 + CH_3 . COOH$$

Die Ausbeute beträgt hier allerdings nur 22,3% d. Th., da der größte Teil des Ausgangsmaterials infolge von Polymerisation verharzt. Auch ist es in diesem Falle erforderlich, ein völlig flußsäurefreies Borfluorid zu verwenden, da die polymerisierende Wirkung des Borfluorids durch Gegenwart von Flußsäure verstärkt wird.

Beim Mesityloxyd, das als Vertreter eines aliphatischen ungesättigten Ketons untersucht wurde, ist die polymerisierende Wirkung des Borfluorids so groß, daß das zu erwartende β-Diketon nicht isoliert werden konnte.

Wie schon mehrfach erwähnt, erleiden die aliphatischen Säureanhydride unter dem Einfluß von Borfluorid eine Selbstkondensation. Die erste dahingehende Beobachtung wurde von dem einen von uns und H. Maier-Hüser[2]) gelegentlich einer Untersuchung über die Spaltung der Äther durch Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren gemacht. Auch Bowlus und Nieuwland[3]) haben bereits festgestellt, daß bei der Einwirkung von Borfluorid auf Essigsäure-anhydrid eine recht beständige und schön krystallisierende Molekülverbindung vom Schmelz-

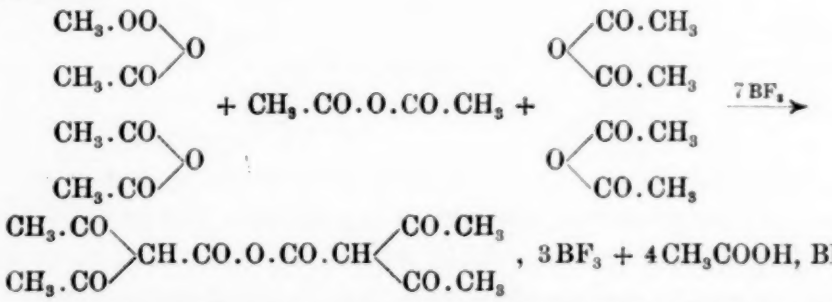
[1]) Ber. **46**, 2238 (1913).
[2]) Dies. Journ. [2] **134**, 51 (1932).
[3]) Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3835 (1931).

punkt 195—196° entsteht, die sie jedoch irrtümlicherweise für eine Borfluoridverbindung des Essigsäure-anhydrids hielten.

Auf Grund zahlreicher Analysen und unter Berücksichtigung der bereits von H. Maier-Hüser festgestellten Tatsache, daß die Molekülverbindung beim Erwärmen mit Wasser glatt in Kohlendioxyd und Acetylaceton zerfällt, hat sich ergeben, daß in dem Einwirkungsprodukt von Borfluorid auf Essigsäure-anhydrid eine Borfluoridverbindung des Diacet-essigsäure-anhydrids von der Formel

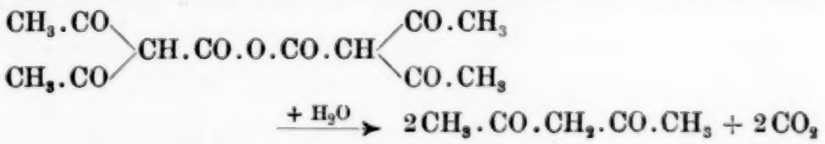
$$(CH_3CO)_2CH.CO.O.CO.CH(COCH_3)_2,\ 3BF_3$$

vorliegt, deren Bildung durch folgendes Schema wiederzugeben ist.



Mit dieser Formulierung stimmen sämtliche Beobachtungen überein. Entsprechend jener Reaktionsgleichung werden für 1 Mol. Essigsäure-anhydrid 1,4 Mol. Borfluorid benötigt; aufgenommen werden vom Essigsäure-anhydrid 1,3—1,4 Mol. Borfluorid. Die Ausbeute an der Molekülverbindung betrug im günstigsten Falle (bei der Verdünnung des Essigsäure-anhydrids mit der 5 fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff) 90,6% der nach jener Gleichung berechneten Menge; die nebenher entstehende Borfluorid-essigsäure wurde in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Bei der Spaltung der Molekülverbindung beim Erwärmen mit Wasser entstehen, entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung



2 Mol. Acetylaceton und 2 Mol. Kohlendioxyd. Die tatsächlich gefundenen Werte entsprechen dieser Gleichung. Eine Prüfung der Spaltungsprodukte auf Essigsäure und Aceton, die

sowohl mit dem festen wie mit dem flüssigen Anteil des Reaktionsprodukts durchgeführt wurde, verlief negativ, ein Zeichen dafür, daß kein Mono-acetessigsäure-anhydrid,

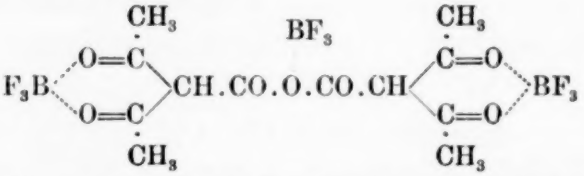
$$CH_3CO.CH_2.CO.O.CO.CH_2.COCH_3,$$

oder ein gemischtes Anhydrid der Diacetessigsäure und der Monoacetessigsäure,

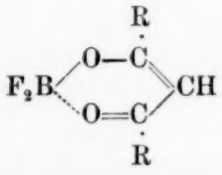
$$(CH_3CO)_2CH.CO.O.CO.CH_2.CO.CH_3,$$

entstanden ist.

Die drei Borfluoridmoleküle sind wahrscheinlich so zu verteilen, daß zwei auf die Diketogruppen und eins auf die Säureanhydridgruppe kommt:



Jedenfalls sind sowohl Borfluoridverbindungen von β-Diketonen (Benzoylaceton, Acetylaceton), wie von Säureanhydriden [z. B. Bernsteinsäureanhydrid[1])] bekannt. Allerdings sind die in der Literatur[2]) beschriebenen Borfluoridverbindungen der β-Diketone um 1 Mol. Flußsäure ärmer und entsprechen der Formel



Wir vermochten jedoch nachzuweisen, daß diese Verbindungen erst sekundär aus den allerdings recht unbeständigen, aber doch isolierbaren normalen Borfluoridverbindungen der β-Diketone durch Flußsäureabspaltung entstehen.

Die vorstehend beschriebene Reaktion haben wir auf das Propionsäure-anhydrid sowie das Normal- und Iso-buttersäure-anhydrid ausgedehnt. Nur beim Iso-Buttersäure-anhydrid entsteht eine krystallinische Borfluoridverbindung. Sie erwies sich auf Grund der Analysen und ihrer Eigenschaften als

[1]) H. Maier-Hüser, a. a. O.

[2]) Morgan u. Tunstall, Journ. Chem. Soc., London **125**, II, 1963 (1924).

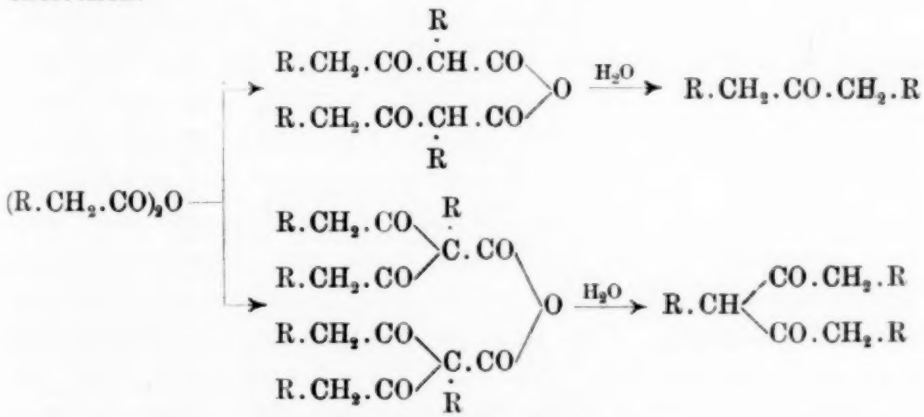
Borfluoridverbindung des Isobutyryl-isobuttersäure-anhydrids von folgender Formel

$$(CH_3)_2CH.CO.C(CH_3)_2CO.O.CO.C(CH_3)_2CO.CH(CH_3)_2, 3BF_3$$

Im Gegensatz zur Borfluoridverbindung des Diacetessigsäure-anhydrids ist die vorliegende Molekülverbindung außerordentlich hygroskopisch und unbeständig, raucht an der Luft und zersetzt sich leicht unter Abgabe von Borfluorid und Flußsäure.

Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt die Molekülverbindung in 2 Mol. Kohlendioxyd und 2 Mol. Di-isopropylketon (Isobutyron), das auf diesem Wege in einer Ausbeute von 82% d. Th. gewonnen wurde.

Propion- und n-Butter-säureanhydrid liefern beim Einleiten von Borfluorid keine krystallinische Molekülverbindung. Zersetzt man das entstandene ölige Reaktionsgemisch durch Erwärmen mit Wasser, so erhält man in beiden Fällen ein Gemisch eines Monoketons mit einem β-Diketon, ein Zeichen, dafür, daß bei der Einwirkung von Borfluorid auf die genannten Anhydride die Borfluoridverbindungen von Mono- und Diacyl-fettsäure-anhydriden nebeneinander entstehen.



(R=CH_3 oder C_2H_5)

Mit steigendem Molekulargewicht des Säureanhydrids nimmt, wie die folgende Tabelle erkennen läßt, die Ausbeute an Diacyl-fettsäure-anhydriden zugunsten der Mono-acyl-fettsäure-anhydride ab.

Chloressigsäure- und Phenylessigsäure-anhydrid geben mit Borfluorid lediglich Molekülverbindungen, die beim

Zerlegen mit Wasser die entsprechenden Säuren ohne Bildung von Ketonen oder Diketonen zurückliefern.

	Ausbeute in % an:	
	Monoketon	Diketon
Essigsäure-anhydrid	0	90,6
Propionsäure-anhydrid	24,4	11,2
n-Buttersäure-anhydrid	66	6,2

Die vorstehend beschriebenen Versuche haben also ergeben, daß sich unter Verwendung von Borfluorid eine Reihe von Synthesen von Ketonen und β-Diketonen erzielen lassen, die den Friedel-Craftsschen Ketonsynthesen mit Hilfe von Aluminiumchlorid oder anderen Metallchloriden nahestehen, sich von diesen aber prinzipiell dadurch unterscheiden, daß im Verlaufe der Reaktion nicht Salzsäure, sondern die Borfluoridverbindungen organischer Säuren abgespalten werden.

Beschreibung der Versuche

Synthesen von Ketonen durch Kondensation von Kohlenwasserstoffen mit Essigsäure-anhydrid mittels Borfluorid

Acetophenon aus Benzol und Essigsäure-anhydrid

In 15,6 g Benzol (1 Mol.), gemischt mit 40,8 g Essigsäureanhydrid (2 Mol.), wurde bei 0° Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 37 g aufgenommen wurden. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in eine Lösung von 120 g krystallisiertem Natriumacetat in 400 ccm Wasser eingegossen und mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat geruchlos und klar war. Der Ätherauszug des Destillats wurde mit Bicarbonatlösung gewaschen und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Der Rückstand ergab bei der Destillation 1,6 g Acetylaceton, $Sdp._{18}$ 39—60°, 3,3 g Acetophenon, $Sdp._{18}$ 87 bis 91° (14% d. Th.), 0,4 g Benzoylaceton $Sdp._{18}$ 130—140°.

p-Methylacetophenon aus Toluol und Essigsäure-anhydrid

In ein Gemisch von 9,2 g Toluol (1 Mol.) und 20,4 g Essigsäure-anhydrid (2 Mol.) wurde bei 0° Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 26 g aufgenommen wurden. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Es wurden erhalten:

10 Tropfen Acetylaceton, $Sdp._{14}$ 46—70°, 9,5 g p-Methylacetophenon $Sdp._{14}$ 110—135° (Hauptsiedepunkt 113—117°) = 70,3% d. Th., 1,91 g p-Methylbenzoyl-aceton, $Sdp._{14}$ 135° bis 150°. Die nochmalige Destillation des p-Methyl-benzoylacetons ergab ein reines Produkt vom $Sdp._{13}$ 155—156°.

0,1864 g Subst.: 0,5114 g CO_2, 0,1158 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$ Ber. C 74,96 H 6,87
Gef. „ 74,82 „ 6,95

Das Diketon gibt eine blaustichig-rote Eisenchloridreaktion und liefert beim Schütteln mit schwach essigsaurer Kupferacetatlösung ein Kupfersalz, das nach dem Umkrystallisieren aus einem Chloroform–Petroläther-Gemisch graugrüne, rhombische Krystalle vom Schmp. 129—130° bildet.

2-Acetyl-cyclohexen-1 (Tetrahydroacetophenon) aus Cyclohexen und Essigsäure-anhydrid

In ein Gemisch von 8,2 g Cyclohexen und 3,6 g Essigsäure-anhydrid (Molverhältnis 1:3) wurde rasch unter Schütteln und Kühlung mit Eis–Kochsalzmischung flußsäurefreies Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 21 g Borfluorid aufgenommen wurden. Das Reaktionsprodukt, ein dunkelbraunes, sehr viscoses Öl, wurde in eine eiskalte Lösung von 136 g krystallisiertem Natriumacetat in 150 ccm Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destilliert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 2,9 g 2-Acetyl-cyclohexen-1 [1]) vom $Sdp._{12}$ 100—120°, das den charakteristischen, amylacetartigen Geruch besaß, aber noch mit etwas Essigsäure verunreinigt war. Die Fraktion samt dem ganzen Destillationsrückstand wurde in das Semicarbazon übergeführt. Erhalten wurden 4,9 g Semicarbazon vom Schmp. 210—212°, entsprechend 3,36 g 2-Acetyl-cyclohexen-1. Die Ausbeute beträgt demnach 27% d. Th.

Synthesen von β-Diketonen durch Kondensation von Ketonen mit Essigsäure-anhydrid mittels Borfluorid

Benzoylaceton aus Acetophenon und Essigsäure-anhydrid

20 g Acetophenon und 34 g Essigsäure-anhydrid (Molverhältnis 1:2) wurden vermischt und unter Eiskühlung bis zur

[1]) Wallach u. Evans, Ann. Chem. **360**, 46 (1908).

Sättigung Borfluorid eingeleitet, wobei 21,5 g aufgenommen wurden. Zum Schluß erstarrte fast das gesamte Reaktionsgemisch zu gelblichen Krystallen. Das Reaktionsprodukt wurde in eine Lösung von 45 g krystallisiertem Natriumacetat in 100 ccm Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destilliert. Hierbei gehen zuerst einige Öltropfen über, dann folgt das Benzoylaceton, das sich im Kühlrohr krystallinisch abscheidet. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther mit Bicarbonatlösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Die Vakuumdestillation lieferte nach einem kleinen Vorlauf 22,5 g Benzoylaceton vom Sdp. 138—140° und dem Schmp. 60°. Ausbeute 83,3% d. Th. Eine Vergrößerung der Essigsäure-anhydridmenge gab keine Steigerung der Ausbeute. Bei Verwendung von 1 Mol. Essigsäure-anhydrid auf 1 Mol. Acetophenon betrug die Ausbeute 57,5% d. Th.

2-Acetyl-tetralon-1 aus α-Tetralon und Essigsäure-anhydrid

6,5 g α-Tetralon[1]) (Sdp.$_{14}$ 130°) wurden mit 20,4 g Essigsäure-anhydrid gemischt (Molverhältnis 1:4) und bei 0° mit flußsäurefreiem Borfluorid gesättigt, wobei 19 g aufgenommen wurden. Das dunkelbraune, zähflüssige Reaktionsprodukt wurde in eine Auflösung von 118 g krystallisiertem Natriumacetat in 200 ccm Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destilliert. Das Acetyltetralon ist nur schwer flüchtig, so daß 3 Liter Destillat bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion aufgefangen werden mußten. Durch Ausäthern, Waschen mit Bicarbonatlösung, Trocknen, Abdampfen des Äthers und Destillation wurden 6,98 g 2-Acetyl-tetralon-1 vom Sdp.$_{12}$ 173—175° und dem Schmp. 55—56° erhalten. Ausbeute 83,4% d. Th.

0,0986 g Subst.: 0,2762 g CO_2, 0,0576 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_2$	Ber. C 76,55	H 6,43
	Gef. „ 76,40	„ 6,54

Das 2-Acetyl-tetralon-1 ist leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Aceton und Acetonitril, mittelschwer in Äthylalkohol, schwer löslich in niedrig siedendem Petroläther. Aus Alkohol krystallisiert es in schwach grünlich gefärbten,

[1]) F. Bush, Diss. Berlin 1931.

rhombischen Krystallen vom Schmp. 55—56°. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und liefert in alkoholischer Lösung eine violette Eisenchloridreaktion.

2-Acetyl-cyclohexanon-1 aus Cyclohexanon und Essigsäure-anhydrid

In ein mit Eis–Kochsalzmischung gekühltes Gemisch von 24,5 g Cyclohexanon und 51 g Essigsäure-anhydrid (Molverhältnis 1:2) wurde Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 57 g aufgenommen wurden. Das dunkelrotbraune, grün fluorescierende Öl wurde in eine Auflösung von 136 g krystallisiertem Natriumacetat in 200 ccm Wasser eingetragen und mit Wasserdampf bis zum Verschwinden der anfangs roten, dann violetten Eisenchloridreaktion abdestilliert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 3,4 g Acetylaceton und 19,5 g 2-Acetyl-cyclohexanon-1 vom $Sdp._{11}$ 98—101°, das sind 56% d. Th. erhalten. Mit Eisenchlorid liefert es eine intensiv violette Färbung. Mit ammoniakalischer Kupferlösung ließ sich das aus Alkohol in stahlgrauen Blättchen krystallisierende Kupfersalz vom Schmp. 160—161° gewinnen, das schon W. Borsche beschrieben hat[1]).

3-Methyl-2,4-diketohexan aus Diäthylketon und Essigsäure-anhydrid

17,2 g Diäthylketon, gemischt mit 40,8 g Essigsäure-anhydrid (Molverhältnis 1:2) wurden unter Eiskühlung mit Borfluorid gesättigt, wobei 49 g aufgenommen wurden. Das ölige, rotbraune Reaktionsprodukt wurde in eine Lösung von 200 g krystallisiertem Natriumacetat in 400 ccm Wasser eingetragen, bis zur Beendigung der Kohlendioxydentwicklung unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten mit 400 ccm Äther im Flüssigkeitsextraktor 48 Stunden lang ausgezogen. Nach dem Waschen mit Bicarbonatlösung und Trocknen (Natriumsulfat) wurde der Äther mit Hilfe einer Widmerspirale abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Erhalten wurden:

5,4 g Acetylaceton vom Sdp. 62—74°,
16 g 3-Methyl-2,4-diketohexan vom Sdp. 74—80°.

---

[1]) W. Borsche, Ann. Chem. **377**, 87 (1910).

Das 3-Methyl-2,4-diketohexan zeigte alle von Morgan[1]) angegebenen Eigenschaften. Die Farbreaktion mit Eisenchlorid ist im Gegensatz zu den Angaben von Claisen[2]) violett, wie schon Morgan und Mitarbeiter betonen.

Acetylaceton aus Aceton und Essigsäure-anhydrid

In 11,6 g Aceton, gemischt mit 40,8 g Essigsäure-anhydrid, wurde unter Eiskühlung Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 45 g aufgenommen wurden. Das teilweise krystallisierte Reaktionsprodukt wurde mit 272 g Natriumacetat in 400 ccm Wasser zersetzt und das Acetylaceton mit Dampf abdestilliert und als Kupfersalz gefällt. Erhalten wurden 24,5 g Kupfersalz, entsprechend 18,74 g Acetylaceton. Das Filtrat des Kupfersalzes wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion mit Dampf destilliert und der Rest des Acetylacetons als Mono-p-nitrophenylhydrazon gefällt, wovon 6,0 g, entsprechend 2,55 g Acetylaceton, erhalten wurden. Gesamtausbeute an Acetylaceton also 21,29 g. Aus den angewandten 40,8 g Essigsäure-anhydrid sind theoretisch nur 16,37 g Acetylaceton erhältlich, so daß also das Aceton mit in Reaktion getreten sein muß.

ω-Benzal-acetylaceton aus Benzalaceton und Essigsäure-anhydrid

7,3 g Benzalaceton wurden in 20,4 g Essigsäure-anhydrid gelöst (Molverhältnis 1:4) und unter Eiskühlung rasch mit flußsäurefreiem Borfluorid gesättigt, wobei 18 g aufgenommen wurden. Das dunkelbraune, ölige Reaktionsprodukt wurde durch Zugabe von 122 g Natriumacetat in 175 ccm Wasser zersetzt und das Benzal-acetylaceton mit Dampf abdestilliert. Es ist sehr schwer flüchtig, so daß 4 Liter Wasser abdestilliert werden mußten. Andere Isolierungsversuche führten nicht zum Ziel. Das Wasserdampfdestillat wurde ausgeäthert und durch Waschen und Abdestillieren des Äthers das ω-Benzal-acetylaceton gewonnen. Erhalten 2,1 g vom Schmp. 86—87° entsprechend 22,3% d. Th. Das ω-Benzal-acetylaceton bildet aus Petrol-

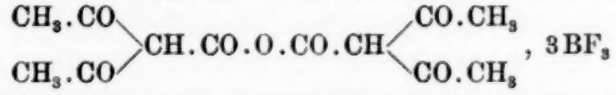
[1]) Morgan, Drew u. Porter, Ber. 58, 333 (1925).
[2]) Claisen u. Ehrhardt, Ber. 22, 1017 (1889).

äther umkrystallisiert, gelbliche Nadeln und gibt eine rote Eisenchloridreaktion. Es ist bereits von Lampe und Milobedzka[1]) hergestellt worden.

Einwirkung von Borfluorid auf Säureanhydride

Einwirkung von Borfluorid auf Essigsäure-anhydrid

Diacetessigsäure-anhydrid-borfluorid,



In 102 g Essigsäure-anhydrid (1 Mol.) wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 93 g Borfluorid, entsprchend 1,37 Mol. aufgenommen wurden. Schon während des Einleitens scheidet sich die Borfluoridverbindung krystallinisch ab. Nach dem Stehen über Nacht wurden die Krystalle von dem orange gefärbten Öl auf einer Glassinternutsche abgesogen und durch Waschen mit Äther von der Mutterlauge befreit. Es wurden 62 g der rein weißen Borfluoridverbindung des Diacetessigsäure-anhydrids vom Schmp. 194—195° unter teilweiser Zersetzung erhalten.

Filtrat und Waschäther liefern bei der Destillation 76 g Borfluorid-essigsäure vom $Sdp._{11}$ 62°. Sie ist allerdings noch mit etwas Borfluorid-ätherat (vom Waschäther) verunreinigt, von dem sie sich durch Destillation nicht vollständig trennen läßt. Aus dem Destillationsrückstand wurden noch insgesamt 13 g der Borfluoridverbindung des Diacetessigsäure-anhydrids erhalten, so daß die Gesamtausbeute an dieser Verbindung 75 g beträgt, was 79,2% d. Th. entspricht.

Bei einem Versuch, bei dem das Essigsäure-anhydrid mit der fünffachen Menge Tetrachlorkohlenstoff verdünnt wurde, wurden aus 51 g Essigsäure-anhydrid 42,9 g der Borfluoridverbindung des Diacetessigsäure-anhydrids erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 90,64%. Da die nebenher entstehende Borfluorid-essigsäure in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich ist, trennt sich in diesem Falle das Reaktionsgemisch beim Einleiten von Borfluorid in 2 Schichten. Die Verarbeitung und Reinigung des Reaktionsproduktes wird dadurch erschwert, so daß die Ver-

[1]) Ber. 46, 2238 (1913).

dünnung mit Tetrachlorkohlenstoff trotz der etwas günstigeren Ausbeute für die präparative Darstellung der Molekülverbindung nicht zu empfehlen ist.

Die Borfluoridverbindung des Diacetessigsäureanhydrids ist in reinem Zustande gegen Luftfeuchtigkeit auffallend beständig und raucht nicht an der Luft. Sie ist unlöslich in Chloroform, Äther und Ligroin, leicht löslich in Aceton. Zum Umkrystallisieren eignen sich Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Nitrobenzol und ein Gemisch von Essigester und Äther. Bei langsamer Krystallisation erhält man die Verbindung in Form glänzender Blättchen vom Schmp. 195—196° unter teilweiser Zersetzung.

0,1020, 0,1170 g Subst.: 0,1144, 0,1300 g CO_2; 0,0328, 0,0346 g H_2O. — 0,1360, 0,1336 g Subst.: 0,6692, 0,6602 g PbClF.

$C_{12}H_{14}O_7B_2F_8$	Ber. C 30,41	H 2,98	F 36,11
	Gef. „ 30,59, 30,30	„ 3,60, 3,31	„ 35,73, 35,88

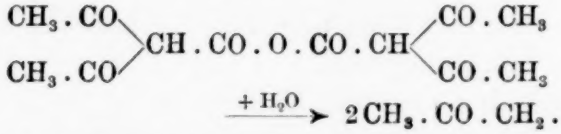
Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig

20,94 g Eisessig; 0,0776, 0,1496, 0,1736 g Subst.: Δ = 0,03°, 0,058°, 0,074°.

Mol.-Gew. Ber. 473,6 Gef. 482, 486, 437

Spaltung der Molekülverbindung beim Erwärmen mit Wasser

Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol zerfällt die Borfluoridverbindung des Diacetessigsäure-anhydrids in Kohlendioxyd und Acetylaceton entsprechend der Gleichung:



Das Acetylaceton wurde durch seinen Siedepunkt (136°), eine Verbrennung und durch eine Analyse des Kupfersalzes identifiziert.

Zur Sicherstellung der für die Molekülverbindung angegebenen Formulierung wurde die Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds und die Menge des gebildeten Acetylacetons bestimmt.

0,3824, 0,5106 g Subst.: 0,0726, 0,0948 g CO_2.

Ber. CO_2 18,58 Gef. CO_2 18,98, 18,57

Zur Bestimmung des gebildeten Acetylacetons wurden 10 g Diacetessigsäure-anhydrid-borfluorid mit 100 ccm Wasser unter Rückfluß bis zur vollständigen Zersetzung gekocht, und das entstandene Acetylaceton mit Wasserdampf abdestilliert, bis ein Tropfen des Destillats mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gab; dann wurde mit überschüssiger Kupferacetatlösung versetzt, mit Natriumacetat abgestumpft und 6 Stunden stehen gelassen. Das ausgefallene Kupfersalz des Acetylacetons wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Erhalten wurden 4,255 g Kupfersalz entsprechend 3,254 g Acetylaceton. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt, mineralsauer gemacht und 300 ccm abdestilliert. Dieses Destillat wurde mit einer Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin versetzt und das ausgefallene Mono-p-nitrophenylhydrazon des Acetylacetons[1]) abgesogen, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Erhalten 1,25 g entsprechend 0,532 g Acetylaceton. Aus 10 g Diacetessigsäure-anhydrid-borfluorid wurden demnach erhalten 3,786 g Acetylaceton gleich 89,6% d. Th. Für alle anderen möglichen Formulierungen errechnet sich eine Ausbeute von weit über 100%.

Einwirkung von Borfluorid auf Propionsäure-anhydrid

65 g Propionsäure-anhydrid wurden bei 0° mit Borfluorid gesättigt, wobei 44 g Borfluorid aufgenommen wurden. Das Reaktionsprodukt ist ein viscoses, dunkelbraunes Öl, das auch in Eis–Kochsalzmischung nicht erstarrt. Es wurde mit einer Lösung von 136 g krystallisiertem Natriumacetat in 200 ccm Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat keine Eisenchloridreaktion mehr gab. Das Destillat und der Rückstand wurden ausgeäthert, der Äther mit Bicarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil lieferte beim Fraktionieren 7 g Diäthylketon vom Sdp. 101—102° = 24,4% d. Th. Schmelzpunkt des Semicarbazons 137—138°.

Der nach dem Abdestillieren des Diäthylketons verbleibende Rückstand lieferte 2,58 g rohes as-Dipropionyläthan,

[1]) Dasselbe ist bisher noch nicht beschrieben; es bildet aus Amylalkohol gelbe Krystallnadeln vom Schmp. 103°.

$(C_2H_5.CO)_2CH.CH_3$ vom Sdp.$_{15}$ 74—134°. Bei nochmaliger Destillation siedete die Hauptmenge bei 95—100° unter 10 mm. Die Ausbeute an Diketon betrug im günstigsten Falle 11,2% d. Th. Mit Eisenchlorid liefert das Diketon eine intensiv rote Färbung. Durch Schütteln mit ammoniakalischer Kupferlösung wurde ein graugrünes Kupfersalz gewonnen, das aus einer Mischung von Chloroform und niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert, bei 172—174° schmilzt. Beim Erhitzen im Vakuum sublimiert das Kupfersalz unter Bildung von graugrünen, moosartigen Krystallen. Zur Kupferbestimmung wurde die Substanz mit Oxalsäure überschichtet und vorsichtig verglüht.

0,0978 g Subst.: 0,1964 g CO_2, 0,0674 g H_2O. — 0,1190 g Subst.: 0,0278 g CuO.

$C_{16}H_{26}O_4Cu$	Ber. C 55,53	H 7,60	Cu 18,38
	Gef. „ 54,77	„ 7,71	„ 18,66

Einwirkung von Borfluorid auf n-Buttersäure-anhydrid

79 g n-Buttersäure-anhydrid wurden bei 0° mit Borfluorid gesättigt, wobei 40 g Borfluorid aufgenommen wurden. Das dickflüssige, dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde, nachdem es nach eintägigem Stehen im Eisschrank nicht erstarrte, mit einer Lösung von 102 g krystallisiertem Natriumacetat in 200 ccm Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil lieferte bei der fraktionierten Destillation 25 g Di-n-propylketon vom Sdp. 142—143°, entsprechend 65,8% d.Th. Schmelzpunkt des Semicarbazons 132°.

Der nach dem Abdestillieren des Di-n-propylketons verbleibende Rückstand (2,7 g) siedete bei 100—108° unter 10 mm und stellt das 1,1-Dibutyryl-propan, $(C_3H_7.CO)_2CH.CH_2.CH_3$, dar. Die Ausbeute an Diketon beträgt maximal 6,2% d. Th. Es liefert mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung und mit ammoniakalischer Kupferlösung ein graugrünes Kupfersalz, das nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und niedrig siedendem Petroläther den Schmp. 167—168° zeigte. Durch Sublimation im Vakuum steigt der Schmelzpunkt auf 171—172°.

0,1783 g Subst.: 0,4038 g CO_2, 0,1466 g H_2O. — 0,1320 g Subst.: 0,0240 g CuO.

$C_{22}H_{38}O_4Cu$	Ber. C 61,41	H 8,91	Cu 14,79
	Gef. „ 61,60	„ 9,17	„ 14,53

Einwirkung von Borfluorid auf Isobuttersäure-anhydrid

Isolierung der Molekülverbindung

$(CH_3)_2CH.CO.C(CH_3)_2CO.O.CO.C(CH_3)_2.CO.CH(CH_3)_2, 3\,BF_3$

9,87 g Isobuttersäure-anhydrid wurden bei 0° mit Borfluorid gesättigt, wobei 5,5 g aufgenommen wurden. Aus dem dunkelbraunen, öligen Reaktionsprodukt schied sich die Borfluoridverbindung über Nacht beim Stehen im Eisschrank krystallinisch ab. Unter Feuchtigkeitsausschluß wurde auf einer Glassinternutsche abgesogen, mit Anisol und Borfluorid-ätherat, zum Schluß einmal mit absolutem Äther gewaschen und das noch ätherfeuchte Produkt in den Exsiccator gebracht und über A-Kohle und Phosphorpentoxyd getrocknet. Es bildet farblose Krystalle, die an feuchter Luft rauchen und in wenigen Minuten in ein hellgelbes Öl übergehen. Auch im Vakuumexsiccator hält sich die Substanz nur etwa 2 Stunden lang. Im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt sie bei 117—119° u. Zers. Die Analysenzahlen können angesichts der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung naturgemäß nicht genau ausfallen.

0,1600 g Subst.: 0,2176 g CO_2, 0,0610 g H_2O. — 0,2050 g Subst.: 0,9328 g PbFCl. — 0,2194 g Subst.: 1,0036 g PbFCl.

$C_{16}H_{26}O_5B_3F_9$	Ber. C 38,27	H 5,22	F 34,08	
	Gef. „ 37,09	„ 4,26	„ 33,21,	33,04

Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt die Molekülverbindung in Isobutyron und Kohlendioxyd; quantitativ durchgeführte Zersetzungen lieferten folgende Werte:

0,2486, 0,4544 g Subst.: 0,0408, 0,0740 g CO_2.

Ber. CO_2 17,54 Gef. CO_2 16,41, 16,28

Unter den Zersetzungsprodukten mit Wasser konnte keine Isobuttersäure nachgewiesen werden.

Aus dem Filtrat der Molekülverbindung ließ sich durch Destillation im Vakuum die in der vorangehenden Abhandlung beschriebene Borfluorid-isobuttersäure als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 68—70° 15 mm isolieren.

0,0968 g Subst.: 0,2924 g PbFCl.

$C_8H_{16}O_4BF_3$ Ber. F 23,26 Gef. F 21,93

Darstellung von Isobutyron

118,6 g Isobuttersäure-anhydrid wurden bei 0° mit Borfluorid gesättigt. Aufgenommen wurden 63 g Borfluorid. Das dunkelbraune, ölige Reaktionsprodukt wurde mit einer Lösung von 136 g krystallisiertem Natriumacetat in 300 ccm Wasser versetzt und mit Wasserdampf abdestilliert. Der mit Dampf flüchtige Anteil lieferte bei der Fraktionierung 46,5 g Isobutyron vom Sdp. 123—124°; Schmelzpunkt des Semicarbazons 153°. Die Ausbeute betrug 81,5% d. Th.

Anhang. Molekülverbindung aus Benzoylaceton und Borfluorid,

$C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_3, BF_3$ [1])

5 g Benzoylaceton wurden in 45 ccm Borfluoridätherat gelöst bzw. suspendiert. Nach kurzer Zeit schieden sich bereits Krystalle der Borfluoridverbindung des Benzoylacetons ab. Das Reaktionsgemisch wurde mit Borfluorid gesättigt, wobei 5,1 g aufgenommen wurden. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesogen, mit absolutem Äther gewaschen und nach 3stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator zur Analyse gebracht. Die Krystalle sind außerordentlich hygroskopisch und spalten nach kurzem Stehen an der Luft Flußsäure ab.

0,2490, 0,2644 g Subst.: 0,8018, 0,8860 g PbFCl.

$C_{10}H_{10}O_2BF_3$ Ber. F 24,79 Gef. F 23,38, 24,33

[1]) Vgl. Morgan u. Tunstall, Journ. Chem. Soc., London 125, 1963 (1924).

Die Viscosität, Oberflächenspannung und das capillariskopische Verhalten der ätherischen Öle

Von **Arno Müller**, Genf

Mit 42 Figuren

(Eingegangen am 20. August 1934)

Einleitung

Die ätherischen Öle sind jene Klasse von organischen Naturprodukten, die in ihrer Vielfältigkeit seit langem nicht nur wissenschaftlich, sondern auch technisch eine große Bedeutung erlangt haben. An ihrer Gewinnung, Untersuchung und Nutzbarmachung haben sich die besten Kräfte versucht. Parallel mit der Erkenntnis ihrer Zusammensetzung ging die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, die zur Festlegung sogenannter physikalischer Konstanten oder Kennzahlen führte, die in der Folgezeit für die Beurteilung der Reinheit der ätherischen Öle ungemein wichtig geworden sind. Insbesondere sind es drei Methoden, nämlich diese zur Bestimmung der Dichte, der Refraktion und der Polarisation. Sie werden heute ganz allgemein angewandt und können als klassische Prüfungsverfahren bezeichnet werden. Mit ihnen lassen sich grobe Verfälschungen meistens ohne Schwierigkeiten nachweisen. Komplizierter wird die Untersuchung, wenn es sich um geschickte Streckungen der ätherischen Öle handelt, das sind Zusätze, die mit den natürlichen Komponenten der ätherischen Öle eine gewisse Verwandtschaft zeigen, d. h. ähnliche Dichte, Brechung und optische Drehung besitzen und entweder nur durch eine geübte Nase wahrgenommen oder durch eine genaue chemische Analyse nachgewiesen werden können. Es ergab sich deshalb von selbst, daß versucht wurde, andere physikalische Hilfsmittel zu ihrer Untersuchung heranzuziehen. Unter diesen finden sich zwei Methoden, die für meine Arbeiten von grund-

legender Bedeutung waren. Es sind dies Versuche zur Bestimmung der Viscosität und der Oberflächenspannung durch Ermittlung der Tropfenzahlen. Während erstere mehrfach[1]) ausgeübt und zur wiederholten Polemik herausgefordert haben, findet sich in der Literatur nur eine ältere Arbeit[2]), die sich mit der Bestimmung der relativen Tropfenzahlen einiger ätherischer Öle befaßt, und die nicht weiter ausgewertet wurde.

Bei Beginn meiner eigenen Versuche ließ ich mich von der Voraussetzung leiten, daß Viscosität und Capillaraktivität im Zusammenspiel ihrer Erscheinungen als Prüfungsmethode Erfolg versprechen konnten.

Die ersten[3]) von mir vorgenommenen Versuche ermutigten mich, in den danach folgenden Jahren die Untersuchung besonders methodisch auf eine exaktere Grundlage zu stellen, als dies bisher der Fall war. In einer nächstfolgenden Arbeit[4]) wurde darüber eingehender berichtet. Aber erst das Studium der Capillaraktivitätsphänomene der ätherischen Öle[5]) in Filtrierpapier und die exakte quantitative Messung derselben mittels einer eigens hierfür konstruierten Apparatur ermöglichten eine systematische Untersuchung, deren Ergebnisse u. a. die vorliegende Arbeit vermitteln wird.

Sie befaßt sich vor allem auch mit der bisher vereinzelt oder ungenügend bestimmten Viscosität und Oberflächenspannung der gebräuchlichsten ätherischen Öle.

Inwieweit diese neuen „Kennzahlen" für die Beurteilung der ätherischen Öle von Wert sein können, wird am Schluß dieser Abhandlung erörtert werden.

Die Apparatur zur Bestimmung der Oberflächenspannung und Viscosität

Der früher für relative Messungen benutzte Apparat[6]), der auf die Versuche zur Bestimmung der Oberflächenspannung

---

[1]) Vgl. die Literaturzusammenstellung bei A. Müller, dies. Journ. [2] **140**, 56 (1934).

[2]) Jeancard u. Satie, Bull. Soc. chim. III **25**, 519 (1901); Ber. von Schimmel & Co. **1902** I, 83.

[3]) A. Müller, Chem. Techn. Wochenschr. **1921**, 346; „Riechstoffindustrie" **1931**, 127.

[4]) A. Müller, dies. Journ. [2] **134**, 158 (1932).

[5]) A. Müller, dies. Journ. [2] **134**, 160 (1932).

[6]) Vgl. Anm. 3.

durch Ermittlung der Tropfenzahlen von Thomas Tate[1]) bezug nimmt, wurde, wie bereits bekannt gegeben, durch einen etwas modifizierten Stalagmometer nach J. Traube ersetzt. Dieser wurde so in ein Temperiergefäß eingebaut, daß nicht nur die Kugel der Pipette sondern auch die Capillare der gewünschten Temperatur ausgesetzt werden konnte. Hierzu benutzt man zweckmäßig entweder die frühere Anordnung oder gemäß Fig. 1 die einfachere, völlig ausreichende Konstruktion.

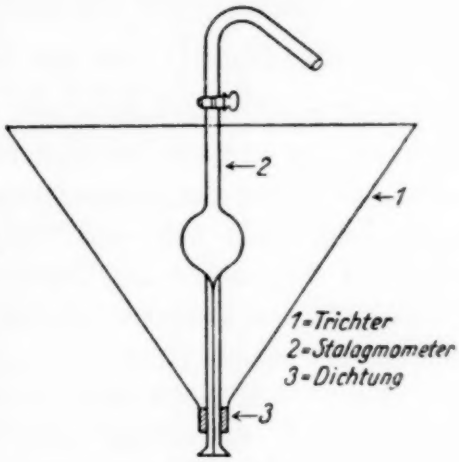


Fig. 1

Als Zähigkeitsmesser entspricht der Apparat in dieser Ausführung etwa dem Ostwaldschen Viscosimeter. Seine Genauigkeit ist befriedigend, weil einerseits die Hagenbach-Couettsche Korrektion für die kinetische Energie unnötig ist und anderseits kann der Einfluß der verschiedenen Oberflächenspannung der ätherischen Öle deshalb nicht so groß sein, weil, wie von mir nachgewiesen ist, die Dynwerte der meisten ätherischen Öle sehr nahe beieinander liegen. Man kann deshalb unter den gegebenen Verhältnissen voraussetzen, daß der Ausfluß unter dem Druck einer mittleren Flüssigkeitssäule h stattfindet und die Höhe h praktisch konstant bleibt.

Bezeichnet man den mittleren Druck mit $h\,g\,\varrho$, so kann man schreiben $\eta = C\,\varrho\,T$. Hierbei ist T in unserem Falle die Ausflußzeit des Wassers, ϱ die Dichte desselben und g die Beschleunigung der Schwerkraft. Der Viscositätskoeffizient einer zweiten Flüssigkeit von der Dichte ϱ' ergibt sich dann aus der Formel $\eta' = \eta \frac{\varrho'\,T'}{\varrho\,T}$.

Nachprüfungen mit dem sehr genau arbeitenden Höppler-Viscosimeter haben ergeben, daß die erhaltenen Werte als Charakteristik für das betreffende ätherische Öl hinreichend genau sind.

[1]) Th. Tate, Phil. Mag. (4) 27, 176 (1864).

Die bei der Temperatur von 20° ermittelten Viscositätszahlen wurden auf Wasser = 1 bezogen. Da letzteres bei 20° die absolute Zähigkeit von 0,010046 Poise oder 1,0046 Zentipoise, also praktisch 1,00 Zentipoise hat, so geben die in Tab. 1 angeführten Viscositäten zugleich annähernd dieselben in Zentipoisen an.

Die kinematische Viscosität $\gamma = \frac{\eta}{D \text{ (Dichte des äther. Öles)}}$ und die Fluidität $\frac{1}{\eta}$, die den reziproken Wert der absoluten Zähigkeit zum Ausdruck bringt, läßt sich aus den angegebenen Zahlen ohne weiteres berechnen.

Zur Verwendung gelangten 3 Capillarpipetten von etwa 4 ccm Inhalt und mit verschiedenem Capillardurchmesser. Im folgenden mögen sie als Capillaren 1 (Durchmesser 0,42 mm), 2 und 2a (Durchmesser 0,48 mm) und 3 (Durchmesser 0,53 mm) bezeichnet werden.

Der verschiedene Durchmesser der Capillaren ist nicht so groß, daß die daraus resultierenden Fehler wesentlichen Einfluß auf die Endresultate der Viscosität hätten. Bekanntlich werden derartige Störungen dann merkbar, sobald es sich um Flüssigkeiten mit einem hohen spezifischen Gewicht und einer verhältnismäßig geringen Viscosität handelt, denn die Fehler sind abhängig von dem Quotienten $\frac{d^2 \text{ (Dichte)}}{\eta}$. Die erhaltenen Werte liegen für solche Fälle zu hoch. — Die Länge und die Weite der verwendeten Capillaren waren so bemessen, daß mit wenigen Ausnahmen eine genügend lange Durchflußzeit gewährleistet war, also die Wirkung der Gravitität praktisch neutralisiert wurde. Im übrigen läßt sich die Verschiedenheit der Capillaren durch die Formel $Q = C\frac{d^3 p}{l}$ [1] kontrollieren. In dieser bedeutet:

Q = das in der Zeiteinheit durchgeflossene Volum,
C = eine Konstante, d = Durchmesser,
l = Länge der Röhren und p = Druck.

Für die gleichzeitige Ermittlung der Oberflächenspannung durch Zählen der Tropfen bei gleicher Volumina ist der

[1] Vgl. auch E. Hatschek, Die Viscosität der Flüssigkeiten, Dresden 1929, S. 8.

erwähnte Apparat ebenfalls brauchbar. Allerdings dürfen, wie weiterhin ausgeführt ist, einige Vorsichtsmaßregeln nicht außer acht gelassen werden.

In Tab. 1 finden sich sowohl die relativen Tropfenzahlen (T_z) für gleiche Volumina der ätherischen Öle, wie auch deren exakten Oberflächenspannungswerte γ in Dyn/cm ausgedrückt, berechnet nach der Formel $72{,}8 \cdot d \cdot \frac{T_z\,(H_2O)}{T_z\,(Öl)}$, in welcher bedeutet:

72,8 = Oberflächenspannung des Wassers in Dyn/cm bei 20°,
d = Dichte des ätherischen Öls bei 20°,
T_z = Tropfenzahlen.

Hierzu sei folgendes bemerkt: Die Messungen mit der Capillare 3 ergaben Dyn-Werte, die sehr nahe denjenigen liegen, die mittels des Präzisions-Capillarimeters nach Kassel[1]) erhalten wurden. Dagegen ergaben die Capillaren 2 und 2a Abweichungen, bis zu 1,5 Dyn/cm höherliegende Werte. Bei Angabe der Oberflächenspannung des jeweiligen ätherischen Öls, gemäß Tab. 1, ist dies zu berücksichtigen.

Für Reinheitsbestimmungen sind die von mir bereits früher angegebenen Tropfenzahl-Einheiten (T_zE) berechnet, die unter Berücksichtigung der Viscosität anzeigen, wieviel Tropfen in 1 Minute durchschnittlich zum Ausfluß kommen. Der Quotient (Qu) $\frac{T_zE\,(Öl)}{T_zE\,(H_2O)}$ ist wichtig bei Verwendung von Capillaren mit verschiedenen Durchmessern. Die Berücksichtigung der Dichten ist bei dieser Berechnung überflüssig.

Die absolute Reinhaltung der Capillaren ist eine conditio sine qua non. Zur Eichung mit frisch destilliertem Wasser müssen sie vorher mit einer Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure behandelt und sorgfältig durch Waschen mit Wasser von der Säure befreit werden.

Die Abtropffläche der Capillaren muß absolut fettfrei sein und die Tropfen müssen von einer völlig benetzten Fläche abreißen. Der obere Rand derselben wird bei einer jedesmaligen Bestimmung mit Filtrierpapier abgetrocknet, da sonst erhebliche Fehler[2]) entstehen können. Für die Untersuchung der hier erwähnten ätherischen Öle wurden die Capillaren ein

[1]) Vgl. auch J. Gingold, „Die Chemische Fabrik" **1927**, 1489.
[2]) Vgl. auch H. Junker, Kolloid-Ztschr. **52**, 231 (1930).

jedesmal mit reinem Alkohol ausgiebig gewaschen und durch einen angesaugten Luftstrom getrocknet. Alle Öle wurden vorher durch faserfreies Filtrierpapier[1]) gegeben.

Das Capillariskop und seine Anwendung

Unter Capillariskop wird von mir ein Apparat[2]) bezeichnet, mit dem man das Ausbreiten der ätherischen Öle im Kreise quantitativ messen kann. Seine Beschreibung wurde bereits aus Prioritätsgründen früher[3]) veröffentlicht. Zum besseren Verständnis möge derselbe und die Ausführung des Verfahrens noch einmal kurz besprochen werden.

Fig. 2 ist die als „Stalagmometer" bekannte Tropfencapillare, die je nach dem Grade der Viscosität des zu untersuchenden ätherischen Öles in den früher genannten Dimensionen hergestellt wird. Für die meisten der ätherischen Öle war Capillare 1 ausreichend.

Zwecks Untersuchung wurde das Öl durch einen faserfreien Papierfilter filtriert, in die Kugel der Tropfencapillare mit Hilfe eines Gummiballes oder eines einfachen Gummischlauches eingesogen und der Capillarausfluß oberhalb der Abtropffläche mit Filtrierpapier abgetrocknet.

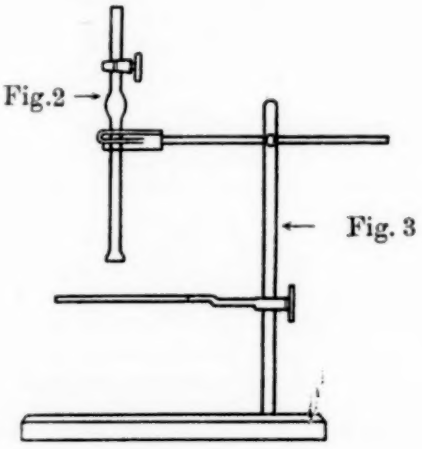
Die Capillare wird alsdann in ein eigens hierfür hergerichtetes Stativ (Fig. 3) so eingespannt, daß sie senkrecht in die Mitte eines Rahmens zeigt, welcher zur Aufnahme des Capillarpapiers bestimmt ist. Das Papier selbst wird erst dann aufgelegt, sobald die ersten Tropfen sich von dem Capillarrohr abgelöst haben. Der nächste dann in Frage kommende Tropfen wird auf die Mitte des Capillarpapieres aus einer Höhe von etwa 1,5—2 cm auffallen gelassen und bei seinem Auftreffen sofort die Stoppuhr in Gang gesetzt. Sobald 2 Tropfen sich auf dem Papier befinden, dreht man den beweglichen Rahmen zur Seite und läßt zunächst die Flüssigkeit sich ganz einziehen. Ist dies geschehen, so wird das Papier, um übermäßige Verdunstung zu vermeiden, in eine Küvette eingestellt, die am Boden einige mit dem zu untersuchenden Öl getränkte Papierschnitzel enthält. Dies ist aber nur dann nötig, wenn es sich um ein leicht flüchtiges Öl handelt. — Danach wird der Beleuchtungskasten (Fig. 4) vorbereitet. Zeigt die Stoppuhr etwa 4 Minuten, so wird das Capillarpapier aus der Küvette herausgenommen und nach Aufklappen des Rahmens auf die Beleuchtungsscheibe des Kastens aufgelegt und mit dem Kreismesser (Fig. 5) bedeckt. Die günstige Einstellung des Kreises ergibt sich spielend nach einigen ausgeführten Versuchen. Je

[1]) Mit Filter Nr. 575 der Firma Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland).

[2]) Der durch D.R.G.M. geschützte Apparat wird von der Firma C. Gerhardt in Bonn in den Handel gebracht.

[3]) A. Müller, dies. Journ. [2] **134**, 158 (1932).

nach der Struktur des Papieres und auch Art des Öles verbreiten sich die Tropfen meist ziemlich gleichmäßig kreisrund, des öfteren auch oval. Durch die Anordnung der Meßscheibe, welche erlaubt, das sich kontinuierlich ausbreitende Tropfenbild an vier verschiedenen Stellen ohne Schwierigkeiten schnell zu messen, werden im Durchschnitt gut übereinstimmende Resultate erhalten. Man notiert die Kreismesser durch von



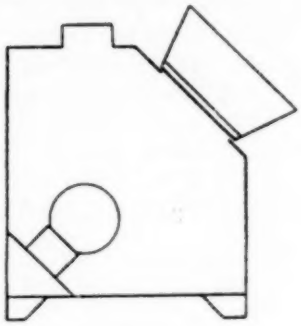


Fig. 4

Fig. 5

5 zu 5 Minuten, und zwar bis zu einer Maximalzeit von 60 Minuten und bis zu einem Kreisdurchmesser von 7 cm. Die Glühlampe wird nur bei der Ablesung eingeschaltet, um keine unnötige Erwärmung des Kastens zu verursachen. Die Innentemperatur beträgt während der Messungen für gewöhnlich 20—24°.

Zum Zwecke der graphischen Auswertung werden am einfachsten als Abszisse die Zeiten t und als Ordinate die Kreisdurchmesser d angegeben. Als „Standardöl“ wird reinster Iso–Amylalkohol verwendet, der Korrektionen für vergleichende Kurven ermöglicht, die durch Filtrierpapier von abweichender Norm erhalten werden.

Wasser ist für diese Zwecke nicht geeignet. Trotz der hohen Oberflächenspannung desselben werden anormale Kurven[1]) erhalten. Erklärt dürfte diese Erscheinung nur dadurch werden, daß es die Capillarräume des Filtrierpapieres durch Erweichung (Quellung) der Cellulosewände deformiert. Seine Wirkung ist, wie in vielen anderen Fällen, auch hier als nivellierend zu bezeichnen.

[1]) A. Müller, Dies. Journ. [2] 134, 166 (1932).

Tabelle 1

In dieser bedeutet:

d_{20^0} = Dichte bei 20°,
T_z = gefundene Tropfenzahl,
γ = Oberflächenspannung in Dyn/cm,
$V_{sec}^{20^0}$ = gefundene Viscosität in Sekunden,
η = spezifische Viscosität, bezogen auf Wasser von 20° = 1,
$T_zE_{rel.}$ = durchschnittliche, relative Tropfenzahl, welche angibt, wieviel Tropfen in 1 Minute zum Ausfluß kommen,
Qu = Quotient von $\frac{T_zE \text{ (ätherisches Öl)}}{T_zE \text{ (Wasser)}}$.

Die „Wasserwerte" für die Capillaren 2, 2a und 3 sind folgende:

Capillare	T_z	$V_{sec}^{20^0}$	$T_zE_{rel.}$
2	32	185	10,38
2a	32	240	8,00
3	27	85	19,06

Capillare	Ätherisches Öl	d_{20^0}	T_z	γ	$V_{sec}^{20^0}$	η	$T_zE_{rel.}$	Qu
2	Anisöl, span.	0,9860	64	35,9	535	2,852	7,18	0,6917
2 a	Anisöl, russ.	0,9810	65	35,2	689	2,816	5,66	0,7075
2	Angelicaöl (Samen)	0,8700	68	29,8	287	1,349	14,22	1,3700
2	Angelicaöl (Wurzeln)	0,9000	71	29,5	361	1,758	11,80	1,1370
2	Bergamottöl, Reggio	0,8828	72	28,6	437	2,086	9,88	0,9518
2	Bergamottöl, dest. 70° [1] (aus unreifen Früchten)	0,8680	72,5	27,9	678	3,183	6,43	0,6195
2	Bergamottöl, dest. (80°)	0,8648	72,5	27,8	490	2,346	8,88	0,8555
2	Bergamottöl, „Nero" (aus vorzeitig abgefallenen Früchten)	0,8860	74,5	27,7	832	3,984	5,37	0,5173
3	Baldrianöl	0,9664	69,0	27,5	1265	14,382	3,27	0,1716
2	Basilicoöl, Comores	0,9613	66,5	33,8	259	1,346	15,40	1,4840
3	Bayöl, St. Thomas	0,9700	69,5	32,8	413	4,715	10,09	0,5294
2	Bittermandelöl, natürl.	1,0600	60,5	40,8	510	2,923	7,12	0,6833
2 a	Bittermandelöl, künstl. (Benzaldehyd)	1,0480	60	40,7	335	1,462	10,74	1,3430
2 a	Boldoblätteröl	0,9360	75	29,1	967	3,772	4,65	0,5814
2	Öl von Calaminta Nepata, ital.	0,9274	68	31,8	557	2,794	7,00	0,6744
3	Canangaöl, Java	0,9295	63	28,5	748	8,183	5,05	0,2650
3	desgl.	0,9190	63,5	28,0	885	9,570	4,30	0,2256
3	Canangaöl, Java, rect.	0,9031	62	28,2	502	5,337	7,41	0,3888
2	Cardamomenöl	0,9459	75	29,4	987	5,047	4,56	0,4393
2	Cajeputöl, grün	0,9200	73,5	29,2	633	3,148	7,00	0,6744
2 a	Cajeputöl, weiß	0,9170	75	28,2	810	3,095	5,56	0,6950

[1] Sogen. „Essence distillée 70°" bzw. „80°".

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Capillare	Ätherisches Öl	$d_{20°}$	T_z	γ	$V_{sec}^{20°}$	η	$T_z E_{rel.}$	Qu
	Cassiaöl, s. Zimtöl, chin.							
3	Cedernholzöl, amerik.	0,9406	63	29,3	908	10,050	4,16	0,2182
3	Cedernholzöl „Atlas“ (afrikan.)	0,9373	61,5	30,0	970	10,700	3,80	0,1994
2 a	Cedernblätteröl, amerik.	0,8900	73,5	28,2	742	2,752	5,94	0,7425
2 a	Cedratöl, ital.	0,8700	72	28,2	445	1,613	6,18	0,7725
2	Citronenöl, ital. (maschinengepreßt)	0,8588	68,5	29,2	257	1,193	16,00	1,5420
2	desgl.	0,8580	67,5	29,6	245	1,136	16,53	1,5925
2	Citronenöl, ital. (handgepreßt)	0,8548	67,5	29,5	237	1,094	17,09	1,6465
2	desgl.	0,8554	68	29,3	230	1,063	17,74	1,7090
2	desgl.	0,8550	66,5	29,9	230	1,155	17,35	1,6720
2	Citronellöl, Java	0,8896	71	29,2	1137	5,467	3,75	0,3613
2	Citronellöl, Ceylon	0,9000	73	28,7	946	4,602	2,37	0,2283
3	Citronellöl, Java	0,8870	62	27,7	532	5,549	6,99	0,3667
3	Copaivabalsamöl, para	0,9000	62,5	28,3	816	8,640	4,60	0,2414
	Copaivabalsamöl, ost-ind. (s. Gurjunbalsamöl)							
2	Corianderöl	0,8706	72,5	28,0	745	3,506	5,70	0,5491
2	Cubebenöl	0,9130	73,5	28,9	703	3,470	6,27	0,6041
2	Cuminöl	0,9166	68	31,4	347	1,720	11,76	1,1330
2 a	Cypressenöl	0,8760	72,5	28,2	517	1,887	8,41	1,0550
2	Dillöl, ind.	0,9560	71	31,4	495	2,558	8,55	0,8237
2	Edeltannenöl, Tiroler	0,8684	70,5	28,7	332	1,558	12,74	1,2270
3	Elemiöl	0,9000	64	27,2	390	4,129	9,85	0,5168
2	Estragonöl, franz.	0,9466	68	32,4	360	1,842	11,33	1,0960
2	Eucalyptusöl, austr. (75% Eucalyptol)	0,9198	74,25	28,8	498	2,476	8,95	0,8622
2	Eucalyptusöl, span. (68% Eucalyptol)	0,9159	29,4	29,0	521	2,580	8,46	0,8150
2	Eucalyptusöl, span. (70—75% Eucalyptol)	0,9152	74,5	28,6	498	2,464	8,97	0,8642
2	Eucalyptusöl, span. (80—85% Eucalyptol)	0,9150	74	28,8	535	2,646	8,30	0,7996
2	Eucalyptusöl, „Dives“ (80% Piperitone)	0,9362	66,5	32,8	844	4,271	4,72	0,4547
2	Fenchelöl, bitter	0,9030	69,5	30,3	328	1,601	12,71	1,2250
2	Fenchelöl, süß	0,9792	66	34,5	510	2,700	7,76	0,7476
2	Fichtennadelöl, Tiroler	0,8752	70,5	28,9	352	1,660	12,01	1,1157
2	Fichtennadelöl, sib.	0,9049	74,0	28,5	645	3,160	6,89	0,6638
2 a	Fichtennadelöl, jap.	0,8843	74,5	27,7	519	1,913	8,60	1,0775
2 a	Galbanumöl	0,8965	72,5	28,8	560	2,092	7,77	0,9713
3	Geraniumöl, alger.	0,8954	63	27,5	582	6,131	6,50	0,3410
2	Geraniumöl „Bourbon“	0,8941	71,5	29,1	1027	4,964	4,17	0,4018
2	desgl.	0,8868	71	29,1	935	4,482	4,55	0,4384
3	Gingergrasöl, ind.	0,9152	64,5	27,4	523	5,631	7,40	0,3882
2	Geraniumöl „Rosat“, ital.	0,8962	73	28,6	1022	4,593	4,28	0,4123
3	Gurjunbalsamöl	0,9210	63,5	28,5	797	8,640	4,78	0,2508

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Capillare	Ätherisches Öl	$d_{20°}$	T_s	γ	$V^{20°}_{sec}$	η	$T_s E_{rel.}$	Qu
2	Helichrysumöl	0,8980	70,5	29,7	587	2,850	7,20	0,6936
2 a	Hopfenöl	0,8720	71	28,6	1083	3,944	3,93	0,4913
3	Ingweröl	0,8800	62,5	27,2	461	4,773	8,14	0,4271
3	Kamillenöl, deutsches	0,9340	66	27,8	1997	21,92	1,98	0,1040
2	Kiefernnadelöl, Tiroler	0,8652	71,5	28,2	262	1,222	16,37	1,5770
2 a	Kirschlorbeeröl	1,0460	60,5	40,3	478	2,084	7,6	0,9500
2	Krauseminzöl, amer.	0,9250	68,5	31,5	464	2,320	8,86	0,8350
2 a	Kümmelöl, roh	0,9120	69	30,8	450	1,710	9,20	1,1500
2	Kümmelöl, rektif.	0,9080	67	31,6	300	1,472	13,40	1,2910
2	Lavendelöl, franz. (45,9% Linalylacetat)	0,8869	74,5	27,7	649	3,111	6,92	0,6667
2	Lavandinöl, franz.	0,8876	73,5	28,1	736	3,532	6,00	0,5780
2	Latschenkieferöl, Tirol.	0,8594	69	29,0	280	1,301	14,80	1,4260
2	Lemongrasöl, Mayotte	0,9050	65,5	32,2	486	2,378	8,08	0,7784
2 a	Lemongrasöl, Madagascar	0,8905	67,5	30,7	706	2,620	5,74	0,7171
2	Lemongrasöl, Côte d'Yvoire	0,8904	66	31,4	633	3,047	6,25	0,6021
2	Lemongrasöl, indisches	0,9040	66	31,9	697	3,404	5,68	0,5472
2	Linaloëöl, Brasilien	0,8697	75,5	26,8	1340	6,302	3,38	0,3256
2	Linaloëöl, Cayenne (mâle)	0,8764	74	27,6	1351	6,398	3,29	0,3170
3	Linaloëöl, Cayenne (femelle)	0,8730	66	26,0	590	6,060	6,71	0,3522
2	Linaloëöl, japan.	0,8810	74	27,7	925	4,405	4,80	0,4624
2	desgl. (92% Linalol) Liebstocköl	0,8838	66	26,3	463	4,814	8,55	0,4486
2	Limetteöl, westind.	0,8752	69	29,6	305	1,443	13,57	1,3070
2 a	Lorbeerblätteröl	0,9210	75,5	28,4	772	2,963	5,86	0,7325
2	Lorbeerblätteröl, dalmatin.	0,9180	74	28,9	549	2,725	8,12	0,7823
2	Macisöl, franz.	0,8886	72	28,7	380	1,8253	11,37	1,0954
2 a	desgl.	0,9000	73	28,7	477	1,7888	9,18	1,1475
2	Majoranöl, kult., franz.	0,8943	72,5	28,7	610	2,949	7,09	0,6830
2	Majoranöl „Sylvestre" span.	0,9170	73,5	29,1	632	2,420	6,98	0,6722
2	Mandarinenöl, ital.	0,8536	64	31,1	226	1,043	17,00	1,6380
2	Mandarinenöl, span.	0,8524	68,5	29,0	214	0,986	19,20	1,8500
3	Melissenöl, deutsch.	0,8942	62	27,9	431	4,480	8,63	0,4528
3	Möhrensamenöl	0,9030	64	27,3	445	4,728	8,63	0,4528
2 a	Muskateller-Salbeiöl	0,8984	74,5	28,1	859	3,215	5,10	0,6375
2	Myrthenöl, span.	0,9117	73,5	28,9	447	2,203	9,64	0,9287
2 a	Myrthenöl, franz. (etwas älter)	0,9140	76	28,0	754	2,872	6,05	0,7563
3	Nelkenöl (87% Eugenol)	1,0450	64	31,6	768	9,442	5,00	0,2623
3	Nelkenöl, Madagaskar (94—95% Eugenol)	1,0683	64	32,3	968	12,16	3,96	0,2078
3	Nelkenstielöl (95,4% Eugenol)	1,0566	64	31,9	1013	12,59	3,79	0,1989

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Capillare	Ätherisches Öl	$d_{20°}$	T_s	γ	$V_{sec}^{20°}$	η	$T_s E_{rel.}$	Qu
2	Nelkenblätteröl (93% Eugenol)	1,0566	73	33,7	1722	9,718	2,54	0,2447
3	Nelkenblätteröl (93% Eugenol)	1,0566	64,5	31,3	800	9,826	4,84	0,2539
2	Neroliöl, Bigarade, ital.	0,8756	72	28,4	781	3,696	5,53	0,5328
2	desgl., franz.	0,8900	70	29,6	626	3,012	6,71	0,6464
2	Niaouliöl	0,9120	74,5	28,5	626	3,086	7,14	0,6879
2	Nigellaöl	0,9060	68,5	30,8	608	2,977	6,76	0,6513
2	Orangenöl, süß, ital.	0,8669	68	29,7	288	1,346	14,16	1,3640
2	Orangenöl, süß, afrikan.	0,8546	68,5	29,1	232	1,072	17,70	1,7050
2 a	Orangenöl, süß, californ.	0,8550	68,5	29,1	262	0,934	15,68	1,9600
2 a	Orangenöl, bitter, ital.	0,8540	68,5	29,1	279	0,993	14,73	1,8420
2	Orangenöl, ital., aus grünen Früchten	0,8498	67,5	29,3	208	0,955	19,47	1,8760
2	Orangenöl, süß, japan.	0,8540	67,5	29,5	230	1,062	17,60	1,6960
2	Origanumöl, dalm.	0,9350	72,5	30,7	867	4,385	5,00	0,4817
2	Opoponaxöl	0,8912	70	29,7	817	3,936	5,14	0,4952
2 a	Olibanumöl	0,8840	75	27,5	498	1,834	9,04	1,1300
3	Palmarosaöl, ind.	0,8860	62	27,6	704	7,338	5,28	0,2770
2 a	Pastinacöl	0,8700	73	27,8	686	2,487	6,39	0,7980
3	Patschouliöl	0,9631	—[1]	—	—	21,039[2]	—	—
2 a	Petersilienöl aus Samen	1,1730	80	31,2	1185	5,298	4,05	0,5062
2	Petitgrainöl, Paraguay	0,8844	73	28,1	719	3,437	6,09	0,5867
2	Petitgrainöl, Comores	0,8579	70,5	28,4	357	1,656	12,13	1,1880
3	Perubalsamöl	1,1100	66	32,5	1922	25,100	2,07	0,1086
3	Pfefferöl, Cayenne (alt)	0,9368	64	28,3	923	10,173	4,16	0,2183
2	Pfefferöl, Cayenne	0,8974	70,5	29,7	1014	4,919	4,17	0,4017
3	Pfefferminzöl, amerik.	0,9076	66,5	26,4	783	8,361	5,09	0,2671
2	Pfefferminzöl, roh, ital.	0,9076	75	28,2	1433	7,195	3,14	0,3025
3	Pimentöl	1,0370	63,5	31,6	687	8,381	5,54	0,2907
3	Pinoil, austr.	1,0414	59	34,1	527	6,457	6,71	0,3520
2	Poleyöl, span.	0,9400	67	32,7	498	2,531	8,07	0,7774
2	Rautenöl, span.	0,8286	66,5	29,0	444	1,989	8,98	0,8651
2	Rosmarinöl, franz.	0,9042	73	28,9	569	2,781		
2	Rosmarinöl, span. („Altitude“)	0,9043	72	29,3	542	2,650	7,70 7,97	0,7418 0,7678
2	Rosmarinöl, span.	0,9056	73	28,9	570	2,790	7,68	0,7399
2	Rosmarinöl, dalmat.	0,9048	74,5	28,3	562	2,749	7,95	0,7659
	Sandelholzöl, ostind.	0,9741	—[1]	—	—	138,600[2]	—	—
	Sandelholzöl, austral.[1]							
	Sandelholzöl, westind.[1]							
	Salbeiöl, span. (siehe Majoranöl „Sylvestre“)							

[1]) Infolge der hohen Viscosität war die Bestimmung von T_s nicht möglich. Die nach anderen Methoden ermittelten Werte γ und η dieser Öle werden später bekannt gegeben.

[2]) Bestimmt mit dem Höppler-Viscosimeter; vgl. auch A. Müller, dies. Journ. [2] **140**, 56 (1934).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Capillare	Ätherisches Öl	$d_{20}{}^{\circ}$	T_z	γ	$V_{\text{sec}}^{20^{\circ}}$	η	$T_z E_{\text{rel.}}$	Qu
2 a	Sadebaumöl	0,9200	74,5	28,8	675	2,588	6,62	0,8275
2 a	Sassafrasöl	1,071	74	33,7	555	2,476	8,00	1,0000
3	Scharfgarbenöl	0,9120	65	27,1	838	8,987	4,65	0,2443
2 a	Senföl, natürl.	1,0160	66	35,9	169	0,716	23,43	2,9290
2	Senföl, künstl.	1,0160	65	36,4	130	0,714	30,00	2,8900
3	Shiuöl (Ho-öl)	0,8530	66	25,0	622	6,243	6,36	0,3370
3	desgl.	0,8840	67	25,9	630	6,552	6,38	0,3348
2	Spiköl, franz.	0,9096	73,5	28,8	937	4,607	4,70	0,4528
2	Spiköl, span.	0,9191	73,5	29,1	1042	5,177	4,23	0,4075
2	Sternanisöl, chin.	0,9872	65	35,4	550	2,935	7,09	0,6830
2	Tannenzapfenöl, Tiroler	0,8484	68,5	28,9	222	1,018	18,95	1,7836
2 a	Thujaöl	0,920	74	29,0	708	2,714	6,27	0,7838
3	Thymianöl, franz. (40 % Thymol)	0,9316	65,5	27,5	678	7,431	5,83	0,3059
2	desgl. (12 % Thymol)	0,8748	73,3	27,7	306	1,447	14,31	1,3790
2	Thymianöl, span. (25—30 % Thymol)	0,9038	72	29,2	583	2,862	7,40	0,7129
2	Thymianöl, span. (40—45 % Thymol)	0,9248	73,5	29,3	849	4,244	5,20	0,5010
3	Thymianöl, span. (65—70 % Thymol)	0,9448	66	27,7	816	9,071	4,85	0,2545
2 a	Verbenaöl, Grasse	0,9110	73	29,1	1276	4,844	3,43	0,4288
	Vetyveröl, Java [1]							
	Vetyveröl, Bourbon [1]							
2 a	Wachholderbeeröl	0,8730	74	27,5	591	2,150	7,51	0,9388
2	Weinhefenöl, deutsch. (hellgrün)	0,8850	71	29,0	650	3,110	6,55	0,6310
2	Weinhefenöl, deutsch. (moosgrün)	0,8810	71	28,9	672	3,201	6,34	0,6108
3	Wermutöl, amer.	0,9200	66	26,9	332	3,594	11,96	0,6275
2	Wintergreenöl, nat.	1,1792	69	29,8	493	3,142	8,40	0,8093
2	Wintergreenöl, künstl.	1,1820	68,5	40,5	511	3,265	8,04	0,7746
3	Wurmsamenöl, amer.	0,9230	62	28,8	395	4,290	9,72	0,5100
2	Ylang-Ylangöl, Nossi-Bé [EZ [2]) = 145,1]	0,9491	69,5	32,0	622	3,190	6,70	0,6456
3	Ylang-Ylangöl, Comores (EZ = 68,9)	0,9203	62	28,7	783	8,478	4,78	0,2508
3	Ylang-Ylangöl, Comores (EZ = 151,5)	1,0009	65,5	29,5	980	11,540	4,01	0,2104
3	Ylang-Ylangöl, Comores (EZ = 66,8)	0,9241	62	28,8	622	6,763	5,98	0,3138
3	Ylang-Ylangöl, Comores (EZ = 106,7)	0,9340	61,5	29,4	374	4,110	9,86	0,5173
3	Ylang-Ylangöl, Comores (EZ = 161,7)	0,9231	63,5	28,1	475	5,153	8,01	0,4203
2	Ysopöl	0,9318	72	30,1	757	3,782	6,75	0,6503
2	Zimtöl, Ceylon	1,0270	65,5	36,8	1003	5,568	3,91	0,3767
2	Zimtöl, China	1,0620	65	38,0	1854	10,650	2,10	0,2023

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 177.

[2]) EZ = Esterzahl.

Die capillare Ausbreitung der ätherischen Öle in Filtrierpapier

Nach der auf S. 172 beschriebenen capillariskopischen Methode sind von mir an den für die Bestimmung der Oberflächenspannung und Viscosität nötig gewesenen ätherischen Ölen auch deren capillariskopisches Verhalten untersucht worden.

Die im folgenden verzeichneten Capillarbilder sind geordnet gemäß der botanischen Gruppenzugehörigkeit der ätherischen Öle. Als Grundlage diente das System von Engler[1]), wie es auch in dem bekannten Werk von Gildemeister „Die ätherischen Öle" Anwendung gefunden hat.

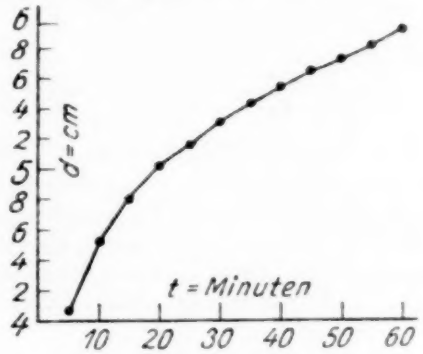


Fig. 6. Iso-Amylalkohol

Für die Tropfenzuteilung wurde in den meisten Fällen das Stalagmometer 1 benutzt; für viscosere Öle das Stalagmometer 3. Immer wurden nur zwei Tropfen des ätherischen Öls zur Untersuchung gebracht.

Als Capillarpapier diente das Erzeugnis Nr. 598 der Firma Schleicher & Schüll in Düren (Rheinland).

Die Temperatur im Beleuchtungskasten betrug für alle Messungen 22—24°.

In den nächstfolgenden Figuren wurden alle Kurven auf das Stalagmometer 1 bezogen. Die Abszisse der Capillarbilder geben die Zeit (t) in Minuten an, die Ordinaten die Kreisdurchmesser (d) in Zentimetern.

Als Standardöl wurde reinster Isoamylalkohol[2]) gewählt, dessen capillariskopisches Kurvenbild aus der vorstehenden Fig. 6 ersichtlich ist.

[1]) A. Engler, Syllabus der Pflanzenfamilien, Berlin.
[2]) Erzeugnis der Firma Schering-Kahlbaum, Berlin.

Abteilung Embryophyta Siphonogama

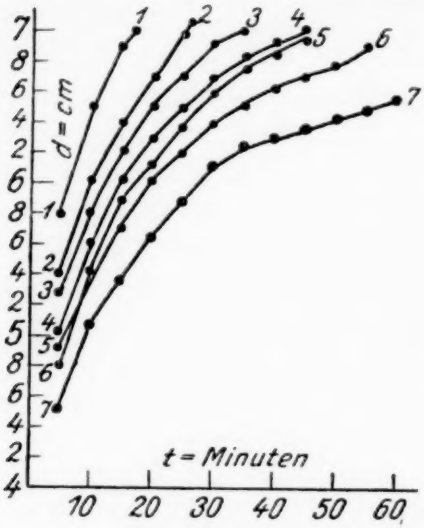


Fig. 7 Familie Pinaceae

1. Tannenzapfenöl, Tirol. 2. Latschenkieferöl, Tirol. 3. Edeltannenöl, Tirol. 4. Kiefernnadelöl, Tirol. 5. Fichtennadelöl, Tirol. 6. Fichtennadelöl, japanisch. 7. Fichtennadelöl, sibirisches

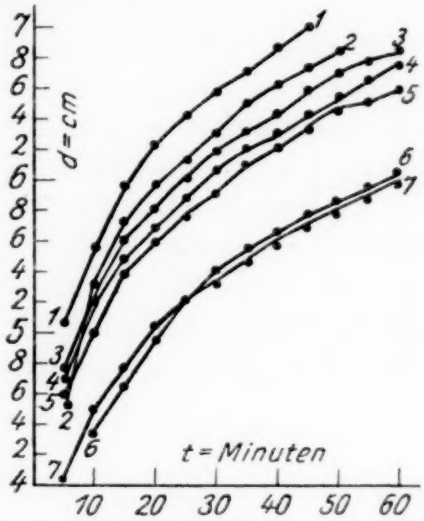


Fig. 8

1. Thujaöl (von Thuja occidentalis). 2. Cedernblätteröl, amerik. 3. Cypressenöl, deutsch. 4. Sadebaumöl. 5. Wacholderbeeröl. 6. Cedernholzöl, Atlas. 6. Cedernholzöl, amerik.

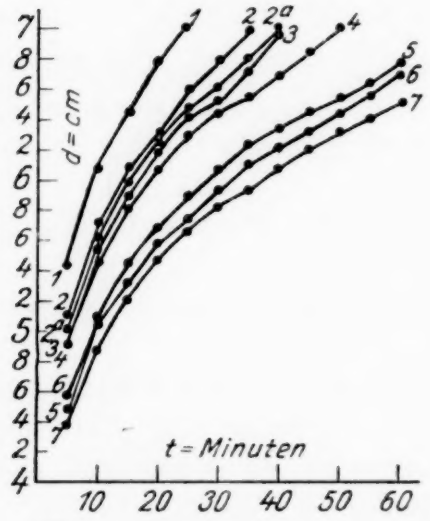


Fig. 9 Familie Gramineae

1. Lemongrasöl, Mayotte. 2. Lemongrasöl, Côte d'Yvoire. 2a. Lemongras, japan. 3. Lemongrasöl, ind. 4. Citronellöl, Ceylon. 5. Citronellöl, Java. 6. Gingergrasöl, ind. 7. Palmarosaöl, indisches

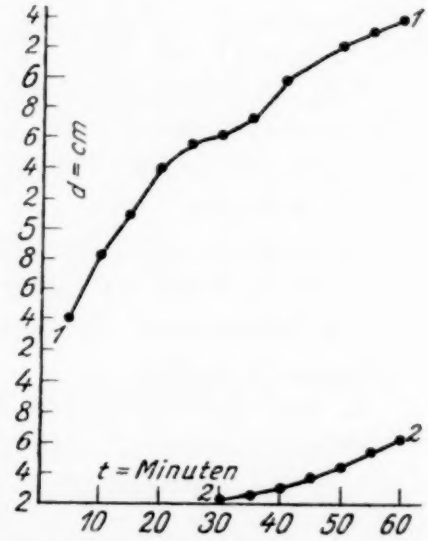


Fig. 10 Familie Zingiberaceae

1. Cardamomenöl, indisches
2. Ingweröl

Familie Piperaceae

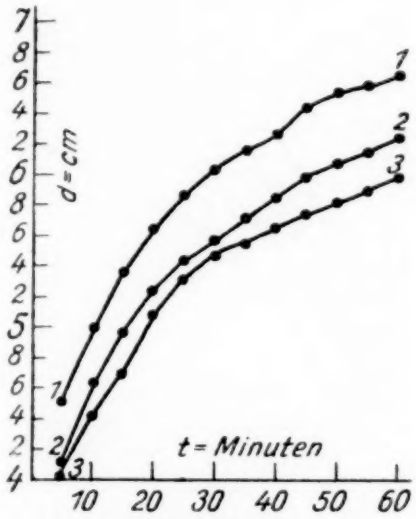


Fig. 11

1. Pfefferöl (unbekannter Herkunft)
2. Cubebenöl
3. Pfefferöl, Cayenne

Familie Moraceae

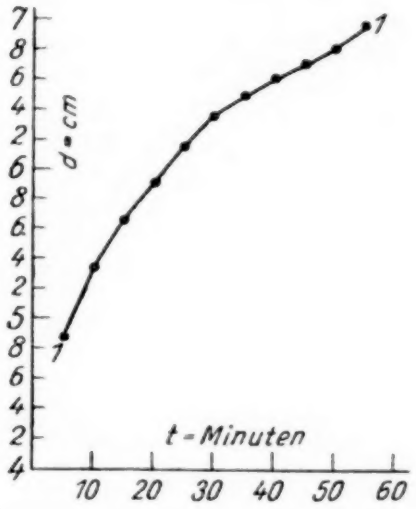


Fig. 12

1. Hopfenblütenöl, deutsches

Familie Santalaceae

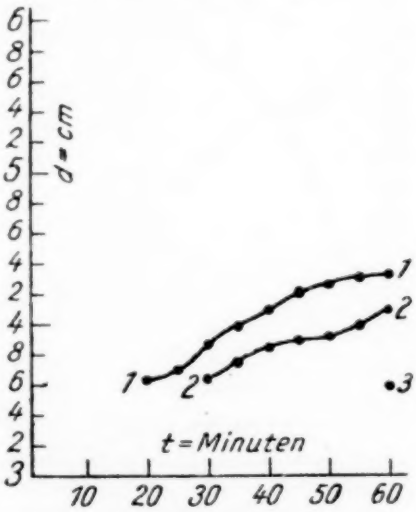


Fig. 13

1. Sandelholzöl, ostindisches
2. Sandelholzöl, australisches
3. Sandelholzöl, westindisches

Familie Ranunculaceae

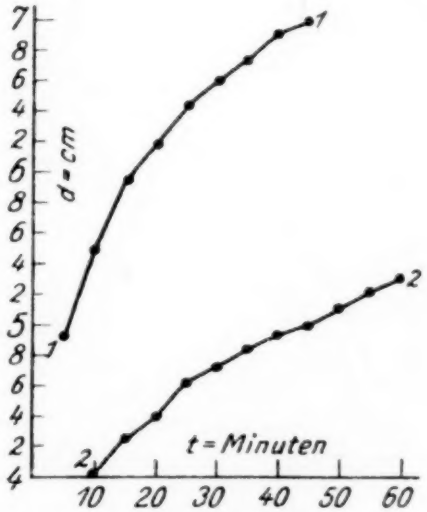


Fig. 14

1. Nigellaöl
   (Von Nigella damascena)
2. Liebstocköl

Familie Magnoliaceae

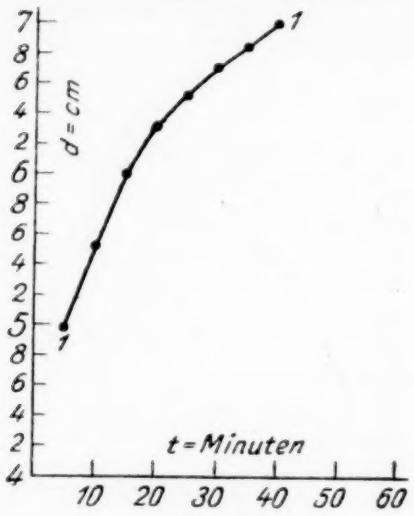


Fig. 15
1. Sternanisöl, chinesisches

Familie Anonaceae

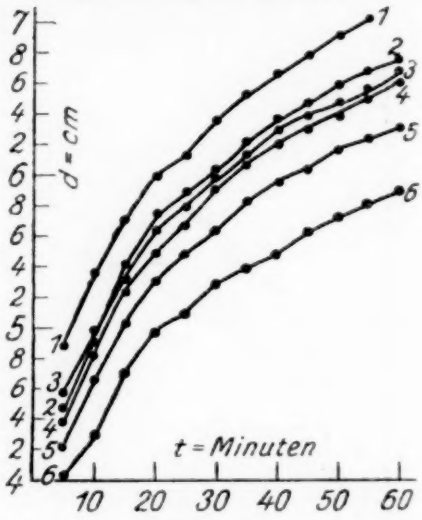


Fig. 16
1. Ylang-Ylangöl, Comores [EZ[1]) = 106,65]. 2. Ylang-Ylangöl, franz. Kolon. (EZ = 66,8). 3. desgl. (EZ = 161,7). 4. Ylang-Ylangöl, Nossi-Bé (EZ = 145,1). 5. Ylang-Ylangöl, franz. Kolon. (EZ = 68,9). 6. desgl. (EZ = 151,5)

Familie Anonaceae

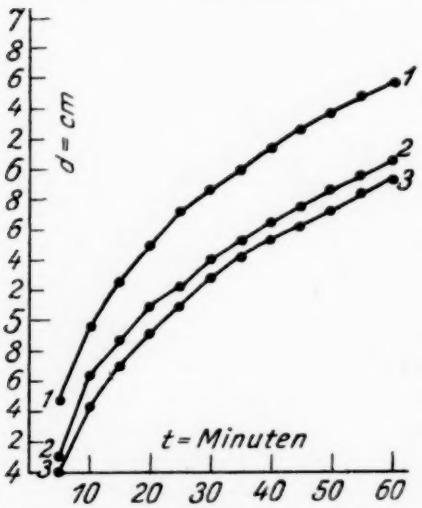


Fig. 17
1. Canangaöl, Java, rektif.
2. Canangaöl, Java, Handelsprod.
3. Canangaöl, Java, Importprod.

Familie Myristicaceae

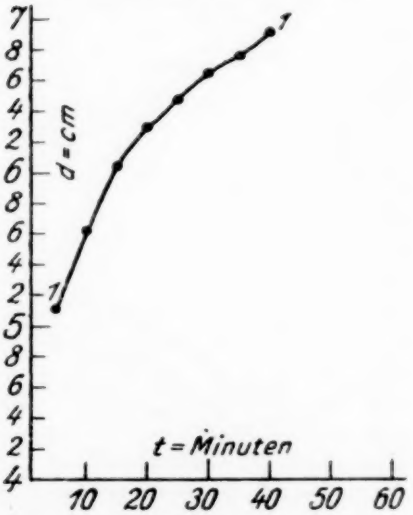


Fig. 18
1. Muskatnußöl, rektif. (Macisöl)

[1]) EZ = Ester-Zahl.

Familie Monimiaceae

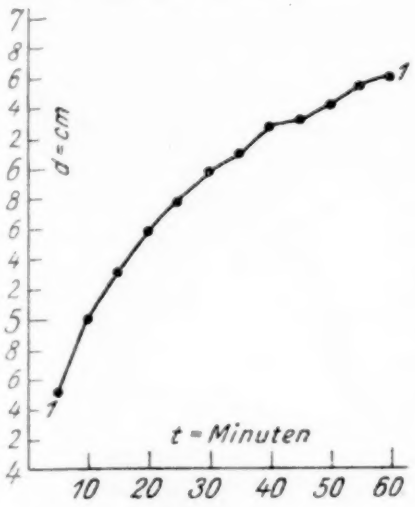


Fig. 19

1. Boldoblätteröl

Familie Lauraceae

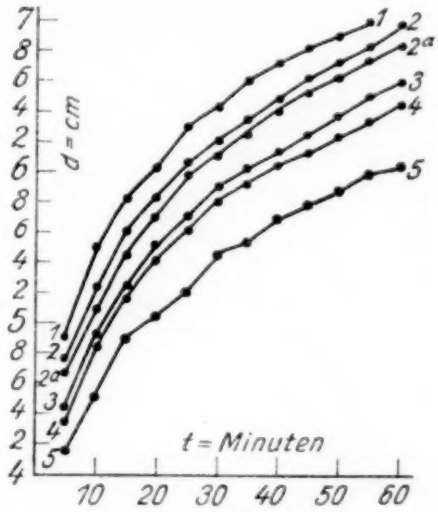


Fig. 20

1. Sassafrasöl. 2. Lorbeeröl aus Blättern. 2a. Lorbeeröl aus Blättern, dalmat. 3. Zimtöl, Ceylon. 4. Zimtöl, China. 5. Shiu(Ho-)öl, Japan

Familie Rosaceae

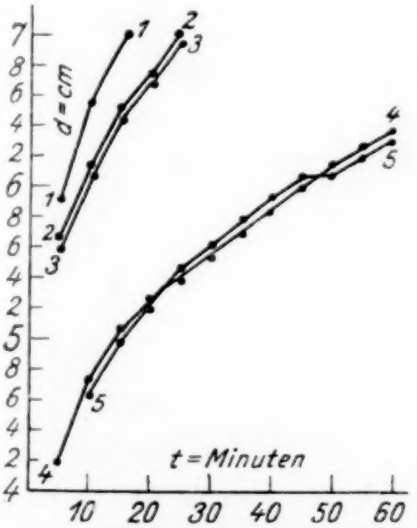


Fig. 21

1. Bittermandelöl, künstl. (Benzaldehyd)
2. Bittermandelöl, natürl.
3. Kirschlorbeeröl
4. Rosenöl, flüssig, bulgar.
5. Rosenöl, bulgar. (mehr stearoptenhaltig)

Familie Cruciferae

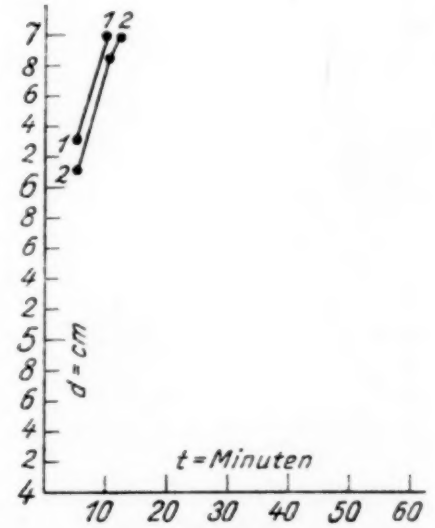


Fig. 22

1. Senföl, natürliches
2. Senföl, künstliches

(Allylsenföl $CH_2 : CH . CH_2 . N : CS$)

Familie Leguminosae

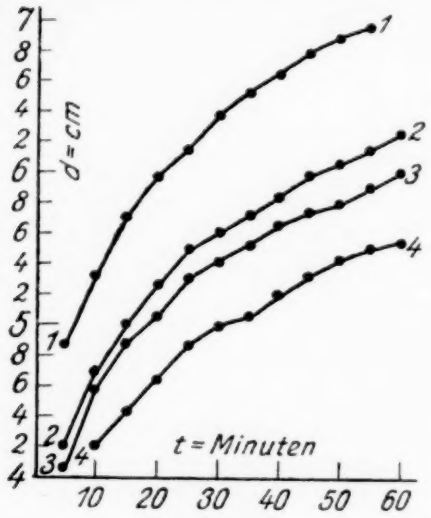


Fig. 23

1. Copaivabalsamöl, para. 2. Gurjunbalsamöl oder 3. Copaivabalsamöl, ostind. (älter). 4. Perubalsamöl

Familie Geraniaceae

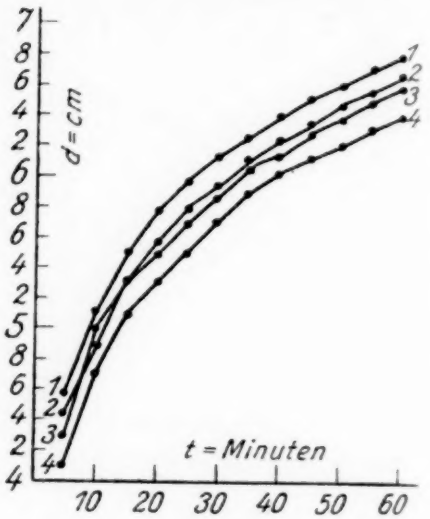


Fig. 24

1. Geraniumöl, Bourbon. 2. Geraniumöl „Rosato", ital. 3. Geraniumöl, Algerien. 4. Geraniumöl, Bourbon

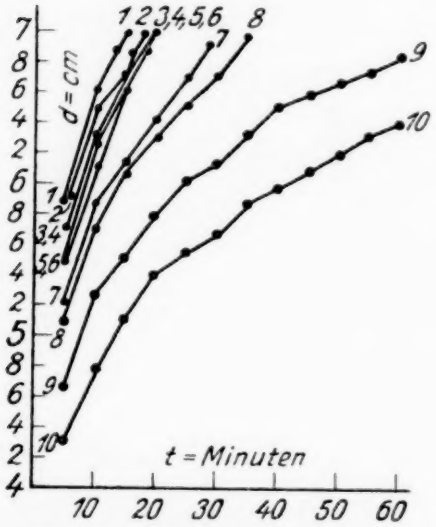


Fig. 25. Familie Rutaceae

1. Orangenöl, süß, aus grün. Früchten. 2. Mandarinenöl, ital. 3. Orangenöl, süß, afrikan. 4. Citronenöl, ital. handgepreßt. 5. Orangenöl, süß, japan. 6. Orangenöl, süß, ital. (älter). 7. Bergamottöl, Reggio. 8. Bergamottöl, „distillée" 80°. 9. desgl. 70°. 10. Bergamottöl „noire"

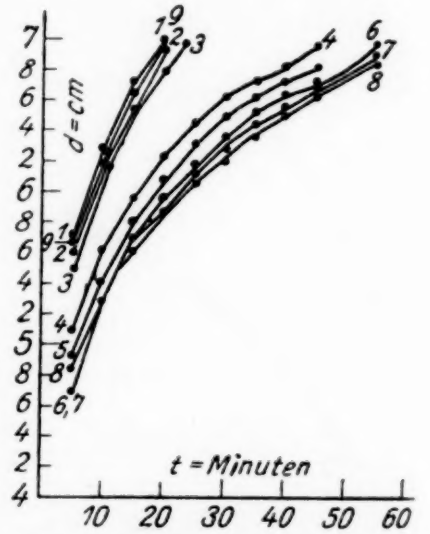


Fig. 26. Familie Rutaceae

1. Orangenöl, süß, californ. 2. Mandarinenöl, span. handgepr. 3. Limetteöl, westind. u. Rautenöl, span. 4. Petitgrainöl, Comores. 5. Neroliöl „Bigarade", ital. 6. desgl., franz. 7. Cedratöl, ital. (unt. Vorbehalt der Reinheit). 8. Petitgrainöl, Paraguay. 9. Orangenöl, bitter, italienisches

Familie Burseraceae

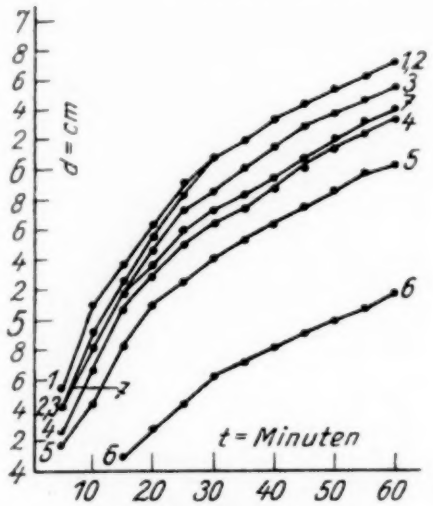


Fig. 27
1. Linaloëöl, japan. 2. Linaloëöl, brasil. 3. Opoponaxöl. 4. Linaloëöl, Cayenne. 5. Olibanumöl. 6. Myrrhenöl. 7. Elemiöl

Familie Vitaceae

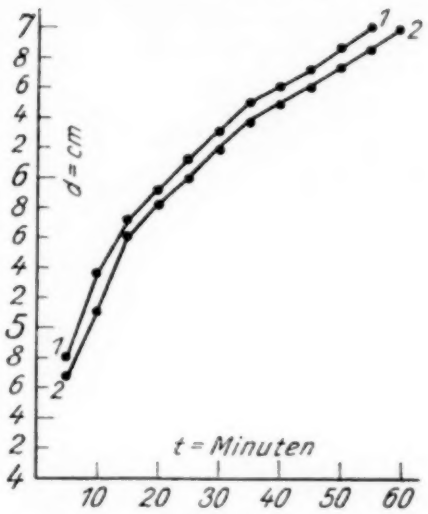


Fig. 28
1. Weinhefenöl, hellgrün, deutsches 2. Weinhefenöl, moosgrün, deutsches

Familie Myrtaceae

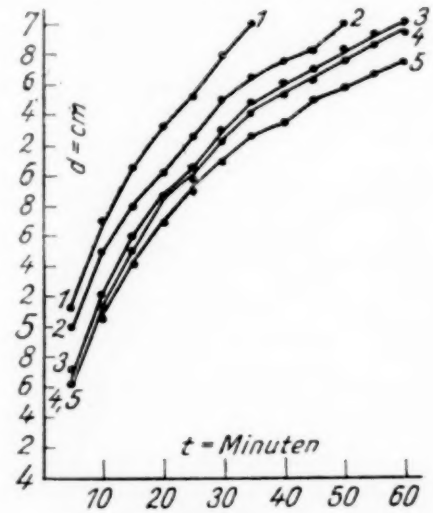


Fig. 29
1. Eucalyptusöl, „Dives“. 2. Eucalyptusöl, austral. 3. Eucalyptusöl, „Dives“. 4. Eucalyptusöl, span., 70—75 %, Eucalyptol. 5. Eucalyptusöl, span., 65—75 % Eucalyptol. 6. Eucalyptusöl, span., 80—85 % Eucalyptol

Familie Myrtaceae

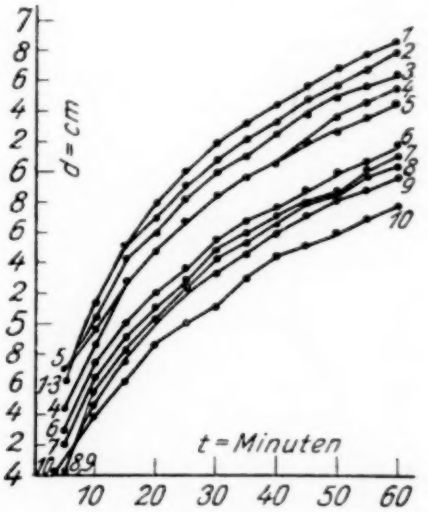


Fig. 30
1. Myrthenöl, span. 2. Cajeputöl, grün u. weiß. 3. Niaouliöl. 4. desgl. 5. Myrthenöl (älter), französ. 6. Bayöl von Pimenta acris. 7. Pimentöl. 8. Nelkenstielöl, 95 % Eugenol. 9. Nelkenöl, Madagaskar, 94—95 % Eugenol. 10. Nelkenblätteröl, 95 % Eugenol

Familie Umbelliferae

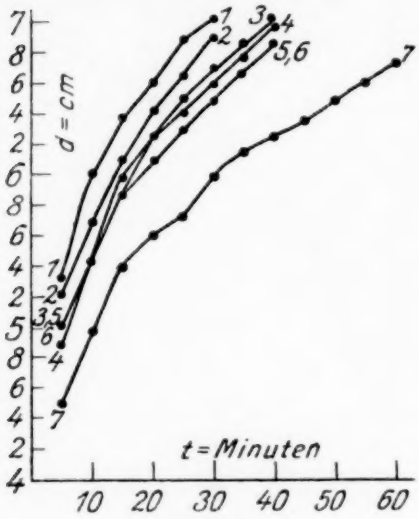


Fig. 31

1. Kümmelöl, rektif. und Cuminöl
2. Fenchelöl, bitter, spanisches und Anisöl, russisches
3. Anisöl, spanisches
4. Kümmelöl, rohes
5. Fenchelöl, süß, spanisches
6. Dillöl, indisches
7. Corianderöl

Familie Umbelliferae

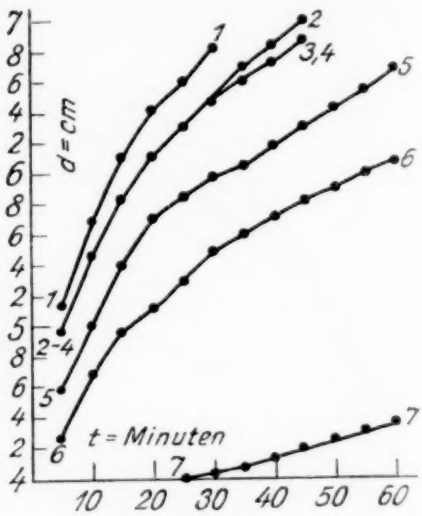


Fig. 32

1. Angelicaöl aus Samen
2. Pastinacöl
3. Galbanumöl
4. Angelicaöl aus Wurzeln
5. Möhrensamenöl von Daucus carota
6. Petersiliensamenöl
7. Sumbulöl

Familie Ericaceae

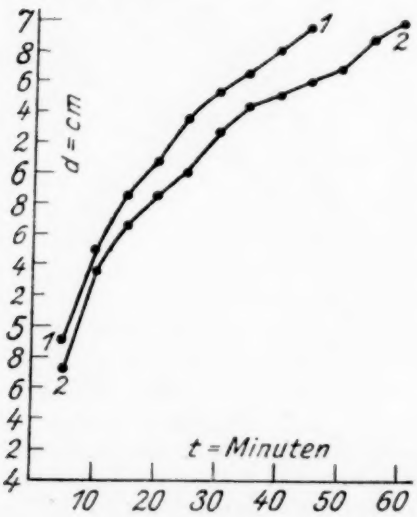


Fig. 33

1. Wintergreenöl, künstliches (Methylsalicylat)
2. Wintergreenöl, natürliches

Familie Verbenaceae

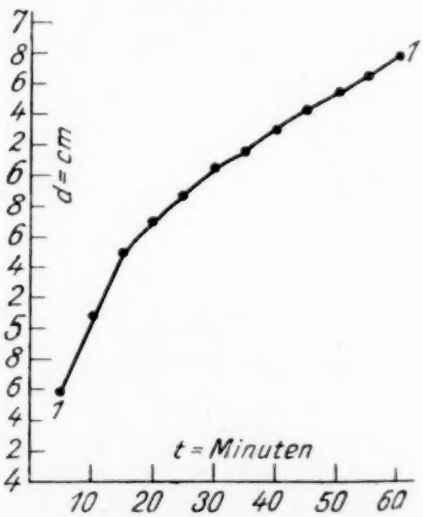


Fig. 34

1. Verbenaöl, französisches

Familie Labiatae

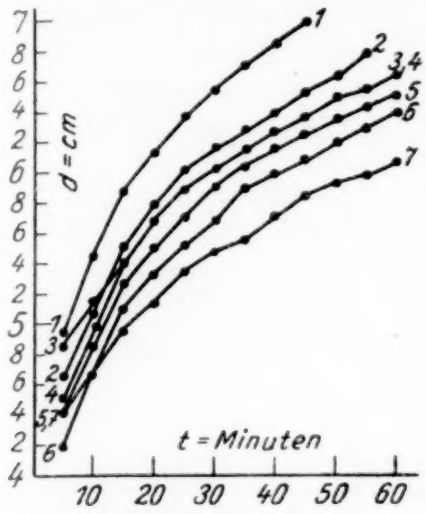


Fig. 35
1. Lavendelöl, franz., 46% Linalylacetat. 2. Lavandinöl, franz., 22,6% Linalylacetat. 3. Rosmarinöl, franz. 4. Rosmarinöl, „Altitude", span. 5. Spiköl, span. 6. Spiköl, franz. 7. Rosmarinöl, dalmat.

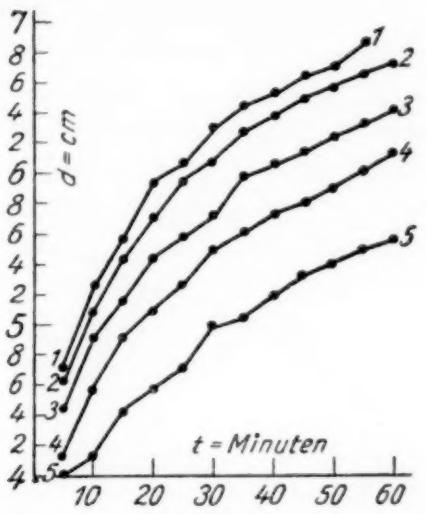


Fig. 36
1. Thymianöl, franz., 12% Thymol. 2. Thymianöl, span., 25—30% Thymol. 3. Origanumöl, dalmat. 4. Thymianöl, span., 40—45% Thymol. 5. Thymianöl, span., 65—70% Thymol

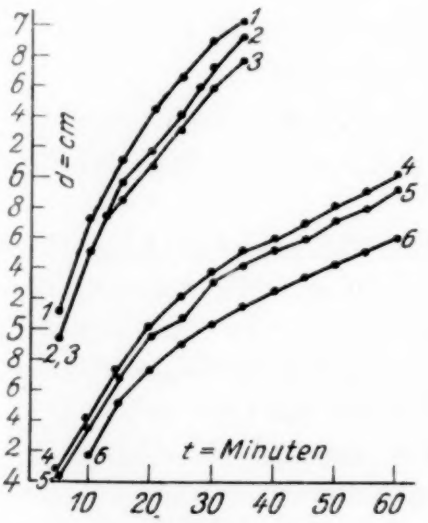


Fig. 37
1. Krauseminzöl, amer. 2. Poleyöl, span. 3. Öl von Calaminta nepata. 4. Pfefferminzöl, roh, ital., 55% Menthol (Piemonte), 26% Menthon. 5. Pfefferminzöl, amer. (59% Menthol, 20% Menthon). 6. Patschouliöl, „Atjeh"

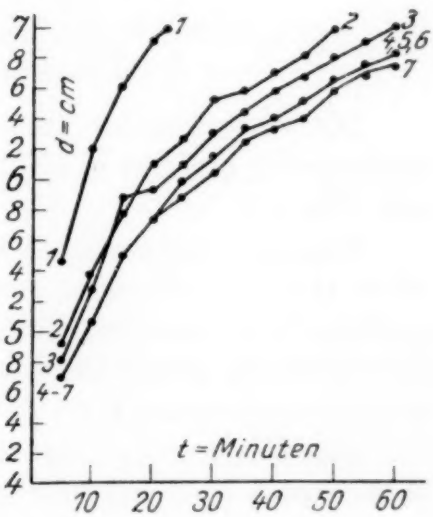


Fig. 38
1. Basilicumöl, Comores. 2. Ysopöl, franz. 3. Majoranöl, kultiv., franz. 4. Melissenöl, deutsch. 5. Majoranöl, „Sylvestre", span. 6. Muskateller-Salbeiöl, franz. 7. Salbeiöl „Sylvestre", span. (Majoranöl)

Familie Valerianaceae

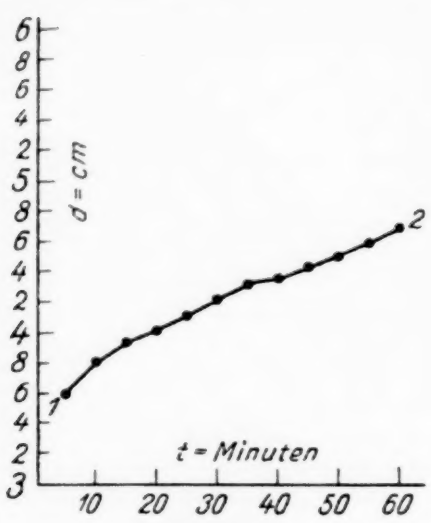


Fig. 39
1. Baldrianöl

Familie Compositae

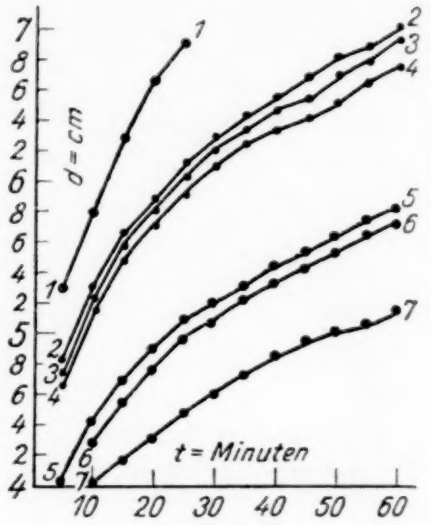


Fig. 40
1. Estragonöl, franz. 2. Wurmsamenöl, amer. 3. Helichrysumöl, dalmat. 4. Wermutöl, amer. 5. Schafgarbenöl. 6. Kamillenöl, marok. 7. Kamillenöl, deutsches

Speziellere Betrachtungen über die vorausgeschickten Ergebnisse

Die Viscosität der ätherischen Öle läßt sich unter Verwendung der η-Werte aus Tab. I statistisch wie folgt anordnen (vgl. Fig. 41).

Danach besitzt weitaus der größte Teil (etwa 86 %) der ätherischen Öle eine Viscosität von 2—10 cp. Ein verschwindend geringer Teil liegt im Gebiet 0,5—1 cp. In dieses gehören Mandarinenöl, einige Orangenöle und das Senföl, deren Viscositäten geringer als die des Wassers sind.

Das Vorkommen von stärker viscosen (10—14 cp) bzw. hochviscosen (>21 cp) ätherischen Ölen ist in der Natur beschränkt. Zu diesen zählen hauptsächlich einige Rinden- und Holzöle, z. B. Cedernholzöle, Sandelholzöle, Perubalsamöl, Vetyveröle u. a.

Im allgemeinen bestehen keine engeren Beziehungen zwischen Viscosität und Lokalisierung der ätherischen Öle in der Pflanze. Es geht jedoch aus den Untersuchungen hervor,

daß die Pflanze nur in vereinzelten Fällen ätherische Öle mit extrem gerichteter Viscosität produziert. In den meisten Fällen wird der „mittelflüssige" Zustand des ätherischen Öls bevorzugt. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei der jetzt zu besprechenden Oberflächenspannung der ätherischen Öle vor.

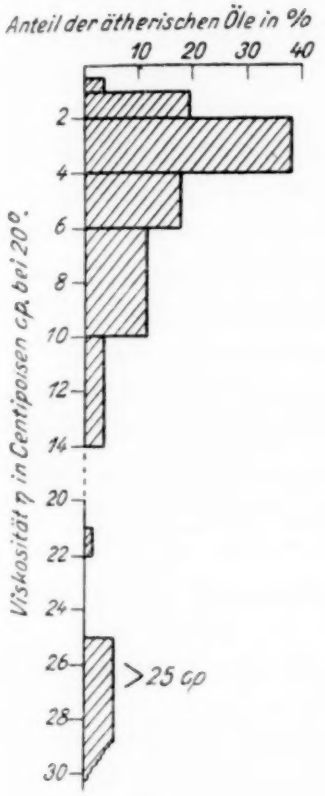


Fig. 41

Nach untenstehender Fig. 42 ist die Bevorzugung einer bestimmten Oberflächenspannung der ätherischen Öle durch die Pflanze noch offensichtlicher. Ich habe an anderer Stelle[1]) diese Erscheinung mit

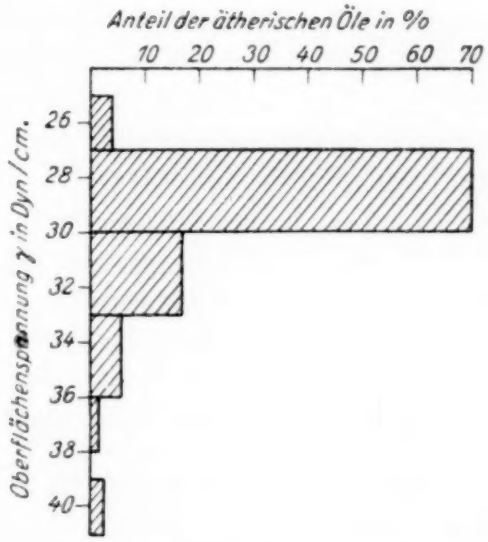


Fig. 42

„nivellierender Tendenz" bezeichnet, d. h. das Protoplasma versucht eine über das erträgliche Maß veränderte Oberflächenspannung in irgendeiner Form zum Ausgleich zu bringen. Wie sie dies macht, ist von mir in der erwähnten Abhandlung ausführlich erörtert worden.

Der vorwiegend größte Teil der ätherischen Öle besitzt eine Oberflächenspannung (γ) von etwa 27—30 Dyn/cm. Extreme Erhöhung derselben ist nur bei einigen Ölen, wie Bittermandelöl, Kirschlorbeeröl und Wintergrünöl vorhanden, die in

[1]) A. Müller, Helvetica Chimica Acta, Vol. XVII, 1135 (1934).

der Pflanze erst nachträglich durch mehr einseitig gerichteten enzymatischen Einfluß von kurzer Dauer entstanden sind; also jene Öle, die vorwiegend nur einen Duftstoff mit ausgeprägt hoher Oberflächenspannung besitzen. Zwischen den ätherischen Ölen mit allgemeinen und hohen Oberflächenspannungswerten liegen noch solche (z. B. im Gebiet 30—38 Dyn/cm), bei welchen sich das Überwiegen von Bestandteilen mit ebenfalls hoher Oberflächenspannung bemerkbar macht (z. B. Zimtöl und Sassafrasöl).

Ätherische Öle mit relativ tiefer Oberflächenspannung, d. h. im Gebiet 25—27 Dyn/cm (z. B. Shiuöl, Linaloëöle und Wermutöl), sind weniger zahlreich. Auch hier ist der überwiegend hohe Gehalt an einem Duftstoff, jedoch mit tiefer Oberflächenspannung, die Ursache dieser Erniedrigung.

Das capillare Verhalten der ätherischen Öle in Filtrierpapier wird bestimmt von folgenden hauptsächlichsten Faktoren:

1. Von der Oberflächenspannung der ätherischen Öle,
2. von der Viscosität der ätherischen Öle,
3. von der Temperatur[1]),
4. von der Adsorption der ätherischen Öle an die Papierfaser, und
5. von der Größe der Capillarräume des Filtrierpapieres.

Die Oberflächenspannung der meisten ätherischen Öle liegt, wie soeben erwähnt, in ziemlich engen Grenzen. Ihr Einfluß macht sich nur bei solchen ätherischen Ölen geltend, die eine geringe Viscosität haben. Im allgemeinen bestehen bei den letzteren keine engeren Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Viscosität. Letztere beeinflußt naturgemäß bei der capillariskopischen Messung die dynamischen Zeitwerte (Kurve) dominierend, so daß man von einer gewissen Symbasie mit den nach der Strömungsmethode erhaltenen Viscositätswerten sprechen kann. Deshalb ist auch der Einfluß der Temperatur von Bedeutung.[1])

[1]) Innerhalb von 5 Graden macht sich der Einfluß der Temperatur nur bei stark viscosen ätherischen Ölen geltend, so daß geringe Temperaturänderungen im capillariskopischen Bild praktisch ohne Bedeutung sind.

Von wesentlichem untergeordnetem Einfluß dürfte die Adsorption der ätherischen Öle an die Zellstofffaser des Papieres sein.

Ferner wird das Aufsteigen oder Ausbreiten von Flüssigkeiten in Filtrierpapier von der Größe seiner Capillarräume[1]) bestimmt. Eine möglichst gleichmäßige Struktur des Capillarpapieres ist somit erstrebenswert. Sämtliche in dieser Arbeit benutzten Capillarpapiere wurden mittels Iso–Amylalkohol als Standard kontrolliert.

Hieraus geht hervor, daß eine exakte mathematische Definition des capillariskopischen Phänomens schwierig ist. Nach liebenswürdiger Privatmitteilung von Herrn Dr. E. Lederer, Hamburg, könnte vielleicht zur Berechnung eine Fouriersche Differentialgleichung Erfolg versprechen. Für diesen Zweck wären die Tropfengewichte zu bestimmen. Als neuartige Charakteristik, vorzugsweise für die Praxis, genügt indes die vergleichende Darstellung von Capillaritätskurven, wie sie in den Figg. 7—40 angegeben sind.

Zuletzt mögen noch kurz einige Bemerkungen über den Wert der in dieser Arbeit angewandten Methoden für die Prüfung der ätherischen Öle auf ihre Reinheit erlaubt sein.

Hinsichtlich der Viscosität waren die Meinungen[2]) schon früher geteilt, wohl deshalb, weil bei einigen Autoren das Ziel zu weit von dem möglichen Erreichbaren gesteckt wurde. Die Angabe exakter Viscositäten[2]) ist meines Erachtens bedeutungsvoll für die Beurteilung von Alterungserscheinungen. Auch Verfälschungen mit Stoffen von artfremder Viscosität sind in manchen Fällen nachweisbar. Empfehlenswert wäre, den Wert η als physikalische Kennzahl für jedes ätherische Öl in der zukünftigen Literatur einzuführen.

Meine frühere Ansicht, daß allein die Oberflächenspannung wichtig für die Beurteilung von ätherischen Ölen sein kann, läßt sich nicht mehr aufrecht erhalten, weil, wie von mir nachgewiesen wurde, die Dyn-Werte zu nahe beieinander liegen. Dagegen ist eine Verknüpfung von Viscosität und Tropfenzahl nicht ohne praktische Bedeutung und der Quotient $(Qu)\ \frac{T_z E_{\text{rel.}}}{T_z E(H_2O)}$,

[1]) Vgl. auch K. Schulze, Arch. f. Hyg. u. Bakt. **108**, 198 (1932).
[2]) A. Müller, dies. Journ. [2] **140**, 56 (1934).

gemäß Tab. 1, ist für die Beurteilung der ätherischen Öle brauchbar.

Schließlich und endlich basiert ja auch die capillariskopische Methode auf der Funktion von Viscosität und der Oberflächenspannung der ätherischen Öle, zu welcher noch das Capillaritätsphänomen in Filtrierpapier hinzukommt.

Vor den beiden ersten Methoden verdient die capillariskopische Untersuchung den Vorzug, weil sie nur einige Tropfen Material und eine verhältnismäßig einfache Apparatur benötigt. Die Art der Darstellung ihrer Ergebnisse ist auch viel anschaulicher.

Bei dieser umfangreichen Arbeit unterstützten mich in entgegenkommender Weise durch Überlassung von Mustern reiner ätherischer Öle die Firmen: Usines de l'Allondon S.A. in La Plaine bei Genf, Adrian-Klein S.A. in Benicarlo (Spanien), Chem. Fabrik Naarden in Bussum (Holland), Polak & Schwarz in Zaandam (Holland), E. Reboul & Cie in Nîmes (Frankreich), Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig und Gebrüder Unterweger in Thal-Assling.

Allen sei an dieser Stelle mein verbindlichster Dank ausgesprochen.

Genf, den 18. August 1934.

[1]) Vgl. auch hierzu Anwendung derselben bei einer chemischen Problemstellung, z. B. A. Müller, Helvetica chimica Acta, Vol. XVII, 1231 (1934).

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

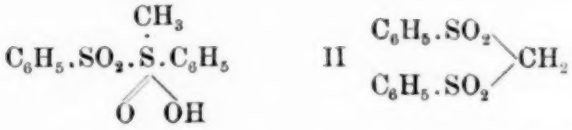
Über aromatische Sulfofluoride

Von **Wilhelm Steinkopf** und **Rolf Hübner**

III. Mitteilung

(Eingegangen am 11. September 1934)

In der II. Mitteilung[1]) ist gesagt worden, daß Benzolsulfofluorid mit Methylmagnesiumjodid neben Phenylmethylsulfon einen Körper der Formel $C_{13}H_{14}O_4S_2$ vom Schmp. 123 bis 124° bilde, der ein Kaliumsalz lieferte, das sich mit Jodmethyl verestern ließ. Dieser Körper wurde entsprechend der Formel I als Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäure bezeichnet.



Inzwischen haben D. W. Cowie und D. T. Gibson[2]) gezeigt, daß der Körper zwei H-Atome weniger besitzt und identisch ist mit dem beim Erscheinen der II. Mitteilung noch unbekannten, von Shriner, Struck und Jorison[3]) aus Methylendiphenyldisulfid mit Chromsäure dargestellten Methylendiphenyldisulfon der Formel II, eine Formel, die nicht ohne weiteres zu erwarten war.[4]) Demnach müssen wir auch die

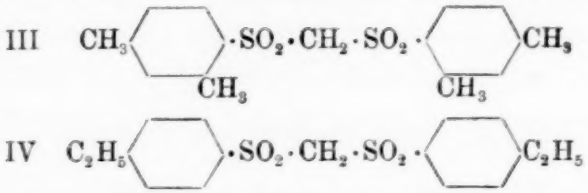
[1]) Dies. Journ. (2) **128**, 63 (1930).

[2]) Journ. Chem. Soc., London **1934**, 46.

[3]) Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2060 (1930).

[4]) Die in der II. Mitteilung aus der Bildung dieser sogenannten tertiären Sulfonsäuren gezogenen Schlüsse über den Reaktionsverlauf zwischen Sulfofluoriden und Grignardkörpern sind daher nicht mehr aufrecht zu erhalten. Der Mechanismus der Bildung dieser Methylenderivate ist noch ungeklärt. Die einfachste Annahme wäre, daß primär

Körper, die wir neuerdings aus 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid bzw. Äthylbenzol-4-sulfofluorid und Methylmagnesiumjodid erhalten haben, als Methylendi-[1,3-dimethylphenyl]-4,4'-disulfon bzw. Methylendi-[äthylphenyl]-4,4'-disulfon der Formeln III bzw. IV bezeichnen.



Auffallend bleibt aber noch immer, daß solche Körper nur aus Sulfofluoriden und nicht aus Sulfochloriden zu erhalten sind.

Mit Phenylmagnesiumbromid wurde aus Äthylbenzol-4-sulfofluorid das p-Äthylphenyl-phenylsulfon und aus 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid das m-Xylyl-phenylsulfon vom Schmp. 87° erhalten. Ob dies mit dem von Beckurts und Otto[1]) beschriebenen, gelbgefärbten, daher vielleicht nicht ganz reinen vom Schmp. 80° identisch ist, wurde nicht untersucht.

Der ebenfalls in der II. Mitteilung angegebene, aus Toluol-2,4-disulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid neben 2,4-Di-[phenylsulfon]-toluol erhaltene und als Tolyl-[2- oder 4-phenylsulfon]4-oder 2-diphenylsulfonsäure bezeichnete Körper der Zusammensetzung $C_{25}H_{22}O_4S_2$ ist nun seiner Konstitution nach auch fraglich geworden. Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfofluorid konnte jedenfalls nur 2,4-Di-[phenylsulfon]-1,3-dimethylbenzol der Formel V erhalten werden, während mit Methylmagnesiumjodid außer dem 2,4-Di-[methylsulfon]-1,3-dimethylbenzol der Formel VI[3]) zwei fluorhaltige Körper

gebildetes Phenylmethylsulfon mit Benzolsulfofluorid entsprechend der Gleichung

$$C_6H_5.SO_2.CH_3 + FSO_2.C_6H_5 = C_6H_5.SO_2.CH_2.SO_2.C_6H_5$$

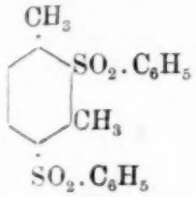
reagiert. Cowie u. Gibson haben sich darüber noch keine Vorstellung gebildet.

[1]) Ber. **11**, 2069 (1878).

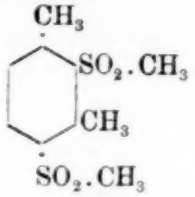
[2]) A. a. O. S. 67.

[3]) Pollak u. Schadler, Monatsh. Chem. **39**, 129 (1918).

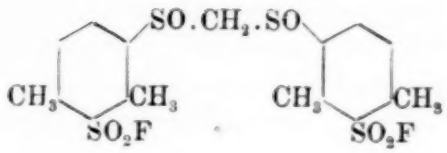
vom Schmp. 135 und 272° in sehr geringer, zu näherer Untersuchung nicht ausreichender Menge erhalten wurden, die beide etwa auf die Formel $C_{17}H_{18}O_6F_2S_4$ stimmende Analysenwerte gaben. Diese Formel ließe sich nach VII auflösen, sie ist jedoch keineswegs bewiesen.



V

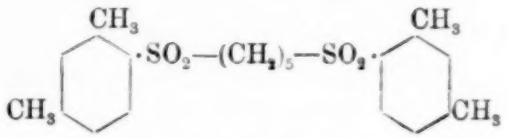


VI



VII

Schließlich haben wir 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid mit grignardiertem 1,5-Dichlorpentan zum Umsatz gebracht und dabei lediglich das 1,5-Di-[m-xylyl-4-sulfonyl]-pentan der Formel VIII erhalten.

VIII 

Anschließend wird kurz über Sulfofluoride des m-Chlor- und m-Brombenzols berichtet.

Herrn Privatdozenten Dr. M. Boëtius sei für die Mikroanalysen herzlichst gedankt.

Die Versuche

Äthylbenzol-4-sulfofluorid

50 g Äthylbenzol in 6 Stunden zu 200 g Fluorsulfonsäure gegeben. Weitere 12 Stunden gerührt, mit Eis zersetzt, ausgeäthert und mit Sodalösung entsäuert. Der Ätherverdampfrückstand wird mit Wasserdampf destilliert, Übergehendes in Ätherlösung getrocknet und dann destilliert. Sdp. 124—125° bei 14 mm, 238—239° bei Atmosphärendruck. Ausbeute 74 g = 86% d. Th.

0,1001 g Subst.: 0,1872 g CO_2, 0,0427 g H_2O. — 7,056 mg Subst.: 8,960 mg $BaSO_4$.

$C_8H_9O_2FS$	Ber. C 51,06	H 4,78	S 17,03
	Gef. „ 51,01	„ 4,77	„ 17,43

Überführung in Äthylbenzol-4-sulfamid: 4,2 g des Sulfofluorids geben, im Druckgefäß 24 Stunden mit flüssigem Ammoniak behandelt, nach Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Wasser 3,8 g = 91,9% d. Th. des Sulfamids, das nach fast verlustlosem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 109°, wie angegeben[1]), schmilzt.

4stündiges Erhitzen des Äthylbenzolsulfofluorids mit der 4fachen Menge Fluorsulfonsäure bis auf 150° ergab kein Disulfofluorid, sondern neben unverändertem Ausgangsprodukt geringe Mengen von bei 97,5 bis 98,5° schmelzendem p-Äthylphenyl-sulfon.

2-Nitroäthylbenzol-4-sulfofluorid

10 g Äthylbenzol-4-sulfofluorid werden unter Rühren bei 50° in ein Gemisch von 18 g rauchender Salpetersäure und 24 g konz. Schwefelsäure eingetragen. Ausgeschiedenes Öl wird nach 1 Stunde abgetrennt, mit heißem Wasser gewaschen und in Äther getrocknet. Siedepunkt des Ätherverdampfrückstandes 179° bei 15 mm.

0,1746 g Subst.: 9,2 ccm N (21°, 746 mm).

$C_8H_8O_4NFS$ Ber. N 6,00 Gef. N 6,00

Methylendi-[äthylphenyl]-4,4'-disulfon (Formel IV)

Angewandt 16 g Äthylbenzol-4-sulfofluorid in 100 ccm Äther und 25 g Jodmethyl, 5 g Magnesium in 200 ccm Äther. Reaktion verlief bei Zimmertemperatur ohne wesentliche Temperatursteigerung. Die rote Ätherlösung wurde mit Wasserdampf destilliert, übergehendes Öl mit Jodkaliumlösung gewaschen, in Äther mit Natriumsulfat getrocknet, Äther verjagt und die krystalline Masse auf Ton gegeben. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol Nadeln des Disulfons vom Schmelzpunkt 131°. Ausbeute 7,3 g = 24% d. Th.

4,423 mg Subst.: 9,380 mg CO_2, 2,255 mg H_2O. — 5,334 mg Subst.: 7,145 mg $BaSO_4$.

$C_{17}H_{20}O_4S_2$	Ber. C 57,95	H 5,68	S 18,19
	Gef. „ 57,84	„ 5,77	„ 18,39

Der Körper ist löslich in Alkohol, Äther und heißer Kalilauge, nicht löslich in Wasser.

---

[1]) Sempotowski, Ber. 22, 2664 (1889).

Äthylbenzol-4-sulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid

Angewandt 16 g Brombenzol, 2,8 g Magnesium in 150 ccm Äther und 10 g Sulfofluorid in 150 ccm Äther. Reaktion wie oben. Nach Zersetzung, Ausäthern und Verjagen des Äthers wurde aus dem Rückstand mit Wasserdampf wenig unverbrauchtes Sulfofluorid abgeblasen. Der ölige Destillationsrückstand wurde in Äther getrocknet, eingeengt und mit Eis behandelt. Sich ausscheidende Substanz wurde auf Ton getrocknet und mehrmals aus Alkohol krystallisiert. Nadeln von p-Äthylphenyl-phenylsulfon vom Schmp. 91,5—92°. Ausbeute 4,2 g = 32% d. Th.

4,210 mg Subst.: 10,455 mg CO_2, 2,210 mg H_2O. — 6,068 mg Subst.: 5,715 mg $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_2S$	Ber. C 68,29	H 5,69	S 13,00
	Gef. „ 67,73	„ 5,87	„ 12,93

1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid und Methylmagnesiumjodid

Die Grignardlösung aus 25 g Jodmethyl, 5 g Magnesium und 100 ccm Äther wurde zu 10,5 g des Fluorids in 75 ccm Äther gegeben. Nach 1 Stunde schwachen Siedens wurde unter Eiskühlung zersetzt. Bildung eines Niederschlags und eines roten Öls, das sich in mehr Äther löste. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde mit Jodkalium gewaschen. Der dabei resultierende Körper sowie die nicht in Äther gelösten Anteile gaben aus Alkohol 7,75 g = 39% d. Th. bei 155,5—156° schmelzendes Methylendi-[1,3-dimethylphenyl]-4,4'-disulfon (Formel III).

3,991 mg Subst.: 8,483 mg CO_2, 1,980 mg H_2O. — 4,398 mg Subst.: 5,965 mg $BaSO_4$.

$C_{17}H_{20}O_4S_2$	Ber. C 57,95	H 5,68	S 18,19
	Gef. „ 57,97	„ 5,55	„ 18,62

1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid

Angewandt 20 g Brombenzol, 6 g Magnesium in 300 ccm Äther sowie 13 g Sulfofluorid. Verarbeitung wie oben. Nach Einengen des Äthers weiße Krystalle, die nach mehrmaligem

Umkrystallisieren aus Alkohol bei 87° schmelzen. Ausbeute an m-Xylyl-phenylsulfon 5,7 g = 33% d. Th.

0,1307 g Subst.: 0,3258 g CO_2, 0,0618 g H_2O. — 5,331 mg Subst.: 5,155 mg $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_2S$	Ber. C 68,20	H 5,60	S 13,00
	Gef. „ 67,98	„ 5,29	„ 13,20

1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfofluorid und Methylmagnesiumjodid

Angewandt 15 g Disulfofluorid in 200 ccm Äther und 25 g Jodmethyl, 5,4 g Magnesium in 150 ccm Äther.

Bei der Aufarbeitung wurde aus der Ätherlösung in sehr geringer Menge ein Krystallgemisch erhalten, aus dem durch mechanische Auslese fluorhaltige Nadeln gewonnen wurden, die, aus Alkohol krystallisiert, bei 135° schmolzen.

2,731 mg Subst.: 4,105 mg CO_2, 1,100 mg H_2O. — 1,774 mg Subst.: 3,320 mg $BaSO_4$.

$C_{17}H_{18}O_6F_2S_4$	Ber. C 41,30	H 3,64	S 25,91
	Gef. „ 41,13	„ 4,52	„ 25,70

Beim Auskochen des ätherunlöslichen Teils mit Alkohol blieb ein Teil zurück, der aus heißem Aceton feinkrystallin herauskam und bei 272° schmolz. Der Analyse nach scheint ein dem obigen polymerer Körper vorzuliegen. Bei Zugabe von wenig Alkali löste er sich in Alkohol spontan auf.

4,727 mg Subst.: 7,025 mg CO_2, 1,580 mg H_2O. — 4,737 mg Subst.: 9,045 mg $BaSO_4$.

$C_{17}H_{18}O_6F_2S_4$	Ber. C 41,30	H 3,64	S 25,91
	Gef. „ 40,65	„ 3,75	„ 26,22

Aus dem Alkohol fielen beim Einengen feine, glänzende Nadeln von 2,4-Di-[methylsulfon]-1,3-dimethylbenzol (Formel VI) vom Schmp. 186,5°; angegeben 187°[1]).

4,840 mg Subst.: 8,105 mg CO_2, 2,320 mg H_2O. — 4,550 mg Subst.: 8,125 mg $BaSO_4$.

$C_{10}H_{14}O_4S_2$	Ber. C 45,80	H 5,34	S 24,42
	Gef. „ 45,67	„ 5,36	„ 24,52

1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid

Angewandt 16 g Brombenzol, 2,6 g Magnesium in 100 ccm Äther und 12 g Sulfofluorid in 250 ccm Äther. Reaktion ver-

[1]) Pollak u. Schadler, a. a. O.

lief bei Zimmertemperatur. Der nach der Zersetzung ausfallende Niederschlag (7 g) schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 232—233°. Aus dem Äther konnten noch kleine Mengen desselben Körpers isoliert werden. Den Analysen nach liegt 2,4-Di[phenylsulfon]-1,3-dimethylbenzol (Formel V) vor.

0,1995 g Subst.: 0,4530 g CO_2, 0,0822 g H_2O. — 4,428 mg Subst.: 4,168 mg $BaSO_4$.

$C_{20}H_{18}O_4S_2$	Ber. C 62,17	H 4,66	S 16,50
	Gef. „ 61,93	„ 4,61	„ 16,10

1,5-Di[m-xylyl-4-sulfonyl]-pentan (Formel VIII)

14,3 g 1,5-Dichlorpentan wurde in Äther mit 5 g Magnesium grignardiert und die Lösung langsam zu 42 g 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid bei Zimmertemperatur gegeben. Zersetzung mit Eis, Ausäthern, Äther verjagen und Rückstand mit Wasserdampf destillieren. Etwas unangenehm riechendes Öl und unverbrauchtes Sulfofluorid gingen über. Aus dem nicht festwerdenden Rückstand wurden letzte Spuren Sulfofluorids im Vakuum abgetrieben, dann wurde das verbleibende Öl in Äther mit Tierkohle behandelt. Nach dem Abdestillieren blieb weiße Krystallmasse, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol sternförmige Krystalle vom Schmp. 98° ergab. Ausbeute 11 g = 27% d. Th.

4,423 mg Subst.: 10,000 mg CO_2, 2,765 mg H_2O. — 4,779 mg Subst.: 5,610 mg $BaSO_4$.

$C_{21}H_{28}O_4S_2$	Ber. C 61,78	H 6,86	S 15,68
	Gef. „ 61,66	„ 7,00	„ 16,12

m-Chlorbenzolsulfofluorid[1])

5 g m-Amidobenzolsulfofluorid wurden, gelöst in 50 g konz. Salzsäure und 30 ccm Wasser, bei 0° mit 2 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser diazotiert. Zur Lösung wurden unter Rühren allmählich 6,5 g Kupferpulver gegeben. Nach $^1/_2$ Stunde wurde mit Wasserdampf abgetrieben, Übergehendes in Äther mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verjagen des Äthers destilliert. Sdp. 90° bei 22 mm. Ausbeute 3 g = 60% d. Th.

[1]) Nach Versuchen von Herrn Dr. Ing. Lazaroff.

0,0928 g Subst.: 0,1250 g CO_2, 0,0174 g H_2O. — 0,1606 g Subst.: 0,1156 g AgCl, 0,1943 g $BaSO_4$.

$C_6H_4O_2FClS$	Ber. C 37,11	H 2,06	Cl 18,04	S 16,50
	Gef. „ 36,74	„ 2,08	„ 17,81	„ 16,62

Das Sulfofluorid ist eine farblose, eigenartig riechende Flüssigkeit.

m-Brombenzolsulfofluorid

5 g m-Amidobenzolsulfofluorid wurden in 10 g konz. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und die klare Lösung wie oben diazotiert. Nach Zugabe von 6 g Bromkalium in 20 ccm Wasser wurden wie oben 6,5 g Kupferpulver zugegeben und aufgearbeitet. Sdp. 122° bei 23 mm. Ausbeute 4 g = 60% d. Th. Geruch ähnlich dem Chlorderivat.

0,1823 g Subst.: 0,2014 g CO_2, 0,0255 g H_2O. — 0,1752 g Subst.: 0,1365 g AgBr, 0,1740 g $BaSO_4$.

$C_6H_4O_2FBrS$	Ber. C 30,00	H 1,70	Br 33,47	S 13,35
	Gef. „ 30,13	„ 1,57	„ 33,23	„ 13,64

Nitro-3-chlorbenzolsulfofluorid

1 g m-Chlorbenzolsulfofluorid wurde unter Schütteln langsam zu 2 g rauchender Salpetersäure und 2,5 g konz. Schwefelsäure gegeben, dann $^3/_4$ Stunden auf 60° erwärmt; abgeschiedenes Öl erstarrte nach dem Gießen auf Eis. Aus Alkohol weiße Krystalle vom Schmp. 85°. Ausbeute 1 g = 81% d. Th.

0,1067 g Subst.: 0,1192 g CO_2, 0,0117 g H_2O. — 0,1410 g Subst.: 7,2 ccm N (16°, 750 mm).

$C_6H_3O_4NFClS$	Ber. C 30,12	H 1,25	N 5,86
	Gef. „ 30,47	„ 1,23	„ 5,91

Leicht löslich in Äther, ziemlich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem, leicht in heißem Benzin.

Nitro-3-brombenzolsulfofluorid

Wie oben aus m-Brombenzolsulfofluorid. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 104°. Ausbeute 84% d. Th.

0,1042 g Subst.: 4,3 ccm N (15°, 755 mm). — 0,1567 g Subst.: 0,1030 g AgBr.

$C_6H_3O_4NFBrS$	Ber. N 4,93	Br 28,16
	Gef. „ 4,83	„ 28,01

Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität in Cluj (Klausenburg), Rumänien

Über einige neue Brenzkatechinkomplexsalze und ihre Konstitution

Von **G. Spacu** und **M. Kuraš**

(Eingegangen am 7. August 1934)

In der Literatur findet man einige pyridinhaltige Brenzkatechinkomplexsalze, die von R. Weinland und H. Sperl[1]) dargestellt wurden und als Pyridiniumsalze von Metallbrenzkatechinsäuren angesehen worden sind. Es sind dies die folgenden:

1. $4\,[Mn(OC_6H_4O)_2]H_2 . Pyr_2 + C_6H_4(OH)_2$ fleischfarbig
2. $4\,[Ni(OC_6H_4O)_2]H_2 . Pyr_2 + C_6H_4(OH)_2$ graugrün
3. $[Zn(OC_6H_4O)_2]H_2 . Pyr_2$ weiß
4. $\left[Sn\begin{matrix}OC_6H_4O\\Cl\end{matrix}\right]H . Pyr$ schwefelgelb
5. $[Th(OC_6H_4O)_4]H_4 . Pyr_2$ gelb.

Die Autoren teilen noch mit, daß sie auch vom zweiwertigen Kobalt eine der Mn-Verbindung ähnliche gefunden haben; näheres geben sie aber darüber nicht an.

Die Tatsache, die Weinland zu dieser Formulierung geführt hat, war, daß die Th-Verbindung gelb ist; für deren Konstitution kamen im wesentlichen zwei Möglichkeiten in Betracht:

$$\left[\begin{matrix}Pyr\\Pyr\end{matrix}\!\!>\!Th(OC_6H_4OH)_4\right] \quad \text{oder} \quad \left[\begin{matrix}Pyr\\Pyr\end{matrix}\!\!>\!Th(OC_6H_4O)_4\right]H_4$$

Diese Formulierung würde eine Stütze finden, wenn andere Th-Verbindungen mit direkt an das Zentralatom gebundenem

[1]) Ztschr. anorg. Chem. **150**, 73 (1926).

Pyridin auch gelb wären. Dies ist aber nicht der Fall, da sie sämtlich farblos sind.

Weiter fand Weinland, daß die Pyridinverbindungen der farblosen Zirkon- und Aluminium-brenzkatechinate auch gelb sind; die letzteren allerdings nur vorübergehend. Auch A. Rosenheim und O. Sorge[1]) fanden schon früher, daß das gut krystallisierte Pyridiniumsalz der Tribrenzkatechin-kieselsäure hellgelb, während das Ammoniumsalz farblos ist:

$$[Si(C_6H_4O)_3]H_2 . Pyr_2 .$$

Weinland ist der Meinung, daß hier eine gemeinsame Ursache vorliegt, und im Zusammenhang mit der erwähnten Si-Verbindung formuliert er alle diese Salze als Pyridiniumverbindungen der entsprechenden Metallbrenzkatechinsäuren.

Um weitere Erkenntnis über die Konstitution dieser pyridinhaltigen Brenzkatechinkomplexsalze zu bringen, haben wir einige einfache Brenzkatechinate, besonders diejenige des Zinks und Cadmiums, systematisch untersucht.

Da die Erwägung, die Weinland und Sperl zu der Formulierung des gelben Th-Salzes

$$[Th(OC_6H_4O)_4]H_4 . Pyr_2$$

führte, auch auf ihre übrigen Salze übernommen wurde, ergibt sich die Frage, ob die Gelbfärbung des Th-Salzes durch das Pyridin bzw. durch seine Stelle oder Bindung in den Molekülen verursacht ist.

Da verschiedene Pyridin-brenzkatechinsalze farblos (Al) und einige, die kein Pyridin enthalten (Bi-Verb.), gelb sind, erscheint es zweifelhaft, ob die gelbe Farbe durch Pyridin verursacht wird.

Die Hauptfrage, die wir mit unseren Untersuchungen verfolgten, war die nach der Stelle im Molekül, die man dem Pyridin als richtige zuschreiben muß.

Der Kernpunkt ist, ob wir es bei diesen Verbindungen mit Nichtelektrolyten oder Pyridiniumsalzen der Metallbrenzkatechinsäure zu tun haben.

Wenn die Weinlandsche Formulierung des Zn-Salzes (3)

[1]) Ber. 53, 938 (1920).

richtig wäre, bei der zwei ionogene Wasserstoffatome zwei Pyridinmoleküle binden, so wäre es auffallend, daß das Zink, welches noch koordinativ ungesättigt ist, kein Pyridin addiert, obgleich man mit überschüssigem Pyridin arbeitet. Sollte man nicht erwarten, daß dann noch zwei oder vier Pyridinmoleküle sich an das Zink addieren werden?

Sind aber jene zwei Pyridine direkt an das Metall durch Nebenvalenzen gebunden, so ist bei der Weinlandschen Formulierung als eine Metallbrenzkatechinsäure noch zu erwarten, daß die zwei ionogenen Wasserstoffatome ihren sauren Charakter erweisen und also Pyridin addieren, um Pyridiniumsalze zu bilden, wie es bei jeder Säure der Fall ist. Und wenn diese Wasserstoffe Pyridin binden, so müßte dies auch beim Brenzkatechin selbst eintreten.

Bei unseren zahlreichen Versuchen ist es uns nie gelungen, Pyridin oder Äthylendiamin an das Brenzkatechin direkt zu binden. Im Gegenteil, wir bekamen immer aus der Pyridinlösung das Brenzkatechin in reinster Form zurück.

Dementsprechend ist auch die Formulierung

$$\left[\begin{matrix}\text{Pyr}\\ \text{Pyr}\end{matrix}\!\!>\!\text{Zn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2\right]\text{H}_2$$

nicht annehmbar, aber nicht aus dem Grunde, den Weinland anführt.

Als wahrscheinlichste bleibt doch nur die Formel

$$\left[\begin{matrix}\text{Pyr}\\ \text{Pyr}\end{matrix}\!\!>\!\text{Zn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2\right],$$

also die eines Nichtelektrolyten, obwohl sie von Weinland abgewiesen wurde.

Es sind also beide Pyridinmoleküle durch Nebenvalenzen direkt an das Metall gebunden und die beiden Wasserstoffatome des Brenzkatechins sind nicht ionisierbar.

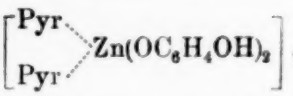
Als Stütze für diese Formulierung haben wir eine ganze Reihe von neuen Brenzkatechinsalzen dargestellt; es ist klar, daß am leichtesten die Entscheidung bei dem von Weinland und Sperl beschriebenen, einfachen Zn-Brenzkatechinat war, und weiter bei dem ähnlichen, von uns bereiteten Cd-Salz.

Damit ist es uns gelungen, den Beweis auf rein präparativem Wege zu erbringen.

Die neuen Verbindungen haben wir teils bei gewöhnlicher Temperatur, teils in der Hitze dargestellt.

Bei der ersten Gruppe sind wir von solchen pyridinhaltigen Salzen ausgegangen, bei denen die Stelle des Pyridins zweifellos bekannt ist.

Mischt man kalte wäßrige Lösungen von Brenzkatechin und der äquimolaren Menge des festen $[Pyr_2Zn](NO_3)_2 + 2H_2O$, so entsteht sofort ein weißer, flockiger Niederschlag, der recht bald krystallinisch wird. Die so erhaltene Verbindung entspricht zweifellos der Konstitution



da ja das Pyridin in der ursprünglichen Substanz an das Metall direkt gebunden war.

Dieselbe Verbindung erhielten wir auch aus dem Acetat; ferner entstand sie, wenn die heiße Lösung von Brenzkatechin und $ZnCl_2$ mit Pyridin im Überschuß versetzt und schnell abgekühlt wurde.

Es war zu erwarten, daß auch solche Komplexsalze, die anstatt Pyridin andere organische Basen enthalten, analoge Brenzkatechinderivate liefern würden.

So fanden wir, daß $[Zn\,en_3$ [1])$]Cl_2 + 2H_2O$ mit Brenzkatechin ein weißes, krystallinisches Salz von der Zusammensetzung

$$[en \,.\, Zn(OC_6H_4OH)_2]$$

bildet.

Dasselbe Salz entstand beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Brenzkatechin und $ZnCl_2$ mit überschüssiger Äthylendiaminlösung.

Weiter ist es möglich, das Pyridin in dem oben formulierten Salze durch Ammoniak zu ersetzen. Leitet man über das feste, fein gepulverte Salz trocknes Ammoniakgas, so wird das Pyridin durch Ammoniak vollkommen verdrängt und es entsteht das Ammoniakat

$$[(NH_3)_2Zn(OC_6H_4OH)_2].$$

[1]) en = Äthylendiamin.

Dies wäre kaum möglich, falls das Pyridin anders gebunden wäre als direkt an Metall, wie es in den ursprünglichen einfachen Komplexsalzen zweifellos war.

Dieselben Verhältnisse fanden wir auch beim Cadmium. Die wäßrige Lösung des Brenzkatechins bildet mit dem $[Pyr_3Cd](OOC.CH_3)_2$ — ebenso mit dem Nitrat — das weiße, krystallinische Salz $[Pyr_2Cd(OC_6H_4OH)_2]$; desgleichen aus heißer Lösung von Brenzkatechin und $Cd(NO_3)_2$, die nach dem Versetzen mit überschüssigem Pyridin schnell abgekühlt wurde.

Analoge Verhältnisse trafen wir bei äthylendiaminhaltigen Komplexsalzen. So erhielten wir beim Vermischen einer wäßrigen Brenzkatechinlösung mit $[Cd\,en_3]Cl_2$ ein weißes, krystallinisches Salz $[en.Cd(OC_6H_4OH)_2]$.

Es ist uns auch gelungen, das Nickelsalz auf dieselbe Weise zu erhalten, und zwar aus $[NiPyr_4]Cl_2$ und wäßriger Brenzkatechinlösung. Es entsteht ein flockiger, bald krystallinisch werdender blaßgrüner Niederschlag von der Zusammensetzung

$$[Pyr_2Ni(OC_6H_4OH)_2].$$

Dieses Salz ist sehr beständig, während das von Weinland beschriebene, mehrkernige Komplexsalz $4[Ni(OC_6H_4O)_2]H_2Pyr_2 + C_6H_4(OH)_2$ ziemlich bald schwarz wird.

Aus dem $[CoPyr_2]Cl_2$ wie auch aus $[CoPyr_4]Cl_2$ erhielten wir mit Brenzkatechinlösung ein rosafarbenes Salz, das an der Luft ziemlich schnell dunkelbraun wird. Wahrscheinlich verläuft hier eine Oxydation des zweiwertigen Kobalts zum dreiwertigen; die Analysen gaben keine übereinstimmenden Resultate.

Es wäre noch zu erwähnen, daß alle Salze dieser Gruppe in Wasser unlöslich sind, was eine Stütze dafür bildet, daß wir es durchweg mit Nichtelektrolyten zu tun haben; andernfalls sollten sie wie alle wirklichen Salze der verschiedenen Metallbrenzkatechinsäuren in Wasser löslich sein.

Eine zweite Serie von den Brenzkatechinsalzen sind diejenigen, die wir in der Hitze dargestellt haben. Zu dieser Gruppe gehören auch die schon von Weinland und Sperl bereiteten mehrkernigen Brenzkatechinsalze, denen sie die folgende allgemeine Konstitution zuschreiben:

$$4\,[Me(OC_6H_4O)_2]H_2.Pyr_2 + C_6H_4(OH)_2.$$

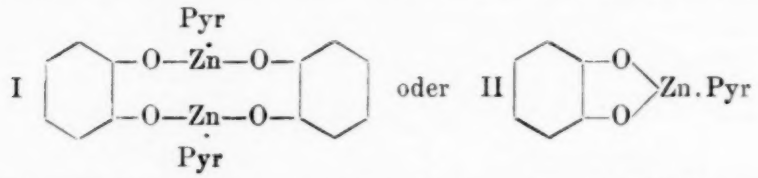
Hierzu gehört auch das von Weinland beschriebene weiße Zn-Salz, dem er die Konstitution $[Zn(OC_6H_4O)_2]H_2.Pyr_2$ beilegt, das wir aber unter den von Weinland angegebenen Bedingungen nie erhalten konnten. Es resultierte immer ein und dasselbe weiße, ebenfalls mehrkernige Salz von der Zusammensetzung

$$4\,[Zn(OC_6H_4O)_2]H_2.Pyr_2 + C_6H_4(OH)_2,$$

bisweilen mit Krystallwasser.

Die Konstitution der Salze dieser Gruppe haben wir näher nicht untersucht. Es soll nur erwähnt sein, daß unsere Versuche durchweg zu derselben Zusammensetzung von 4 Mol. eines normalen Zn-Pyridindibrenzkatechinsalzes mit 1 Mol. Brenzkatechin führten.

Bei dieser Gelegenheit haben wir speziell beim Zink eine interessante Tatsache beobachtet. Heiße, wäßrige Lösung von 1 Mol. $ZnCl_2$ und 2 Mol. Brenzkatechin mit Pyridin im Überschuß versetzt, gab immer einen weißen krystallinischen Niederschlag, dessen Komponentenverhältnis 1 Pyr : 1 Zn : 1 Brenzkatechin ist. Für diese Verbindung kommen zwei Formulierungen in Betracht, wenn man von einer Polymerisierung absieht:



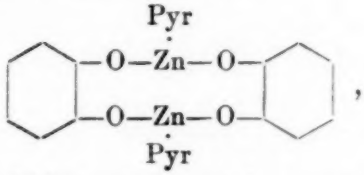
Die Formel II scheint uns weniger wahrscheinlich zu sein nach später angegebenen Gründen.

Dieser weiße Niederschlag muß möglichst schnell von der heißen Mutterlauge abgetrennt werden; andernfalls nimmt er beim Erkalten ein ganz anderes Aussehen an. Es entsteht ein krystallinisches pfirsichblütrotes Salz, dessen Komponentenverhältnis 1 Zn : 2 Brenzkatechine : 2 Pyr ist, also dasselbe wie auch bei dem weißen Salze $[Pyr_2Zn(OC_6H_4OH)_2]$.

Über die Konstitution läßt sich vorläufig nichts sagen. Jedenfalls ist die nach unseren Kenntnissen noch nicht bemerkte Farbe sehr auffallend, sie verschwindet beim Erhitzen auf 70°, wobei das Salz die Hälfte des Pyridins verliert. Bis 100° wurden nur noch geringe Spuren vom Pyridin vertrieben. Bis 120° konstatiert man keine weitere Veränderung. Über

120° beginnt das Salz einen graulichen Stich zu bekommen, der sich mit steigender Temperatur vertieft. Erst bei 150° ist ein geringer Gewichtsverlust zu bemerken; das Salz fängt an sich zu zersetzen.

Das ursprüngliche weiße Salz



aus dem das pfirsichblütrote entsteht, verträgt das Erhitzen bis 150° ohne jede Veränderung.

Den Träger dieser Eigenschaften können wir vorläufig nicht beurteilen. Die abnormale Farbe muß sehr wahrscheinlich den Grund in der Konstitution haben. Nicht ausgeschlossen ist die Möglichkeit, daß dies pfirsichblütrote Salz ein Polymeres ist.

Was die prinzipielle, eingangs aufgeworfene Frage betrifft, mögen noch dazu folgende Versuche erwähnt werden.

Wir haben versucht das einfache Zn- und Cd-Brenzcatechinat zu bereiten, $C_6H_4O_2Zn$ und $C_6H_4O_2Cd$, die den schon bekannten Ca-[1]), Pb-[2]) und Cu[3])-Salzen entsprechen würden.

Von dem Zink- bzw. Cadmiumacetat ausgehend bekamen wir statt der gesuchten immer nur die Salze

$HO.C_6H_4O.Zn.OOC.CH_3 + H_2O$ und $HO.C_6H_4O.Cd.OOC.CH_3$,

beide krystallinisch, grau gefärbt.

Löst man das Salz $HO.C_6H_4O.Cd.OOCCH_3$ in kaltem Wasser und fügt Pyridin in kleinem Überschuß hinzu, so fällt sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag aus, der sich als die Verbindung $[Pyr_2Cd(OC_6H_4OH)_2]$ erwies.

Die Eigenschaften wie auch der Habitus dieses Salzes entsprechen genau denen des weißen Salzes, das wir schon auf andere Weise erhielten.

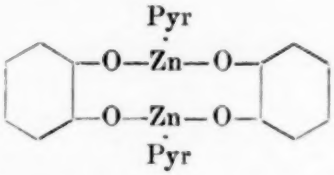
---

[1]) Böttinger, Chem. Ztg. **19**, 23 (1895).

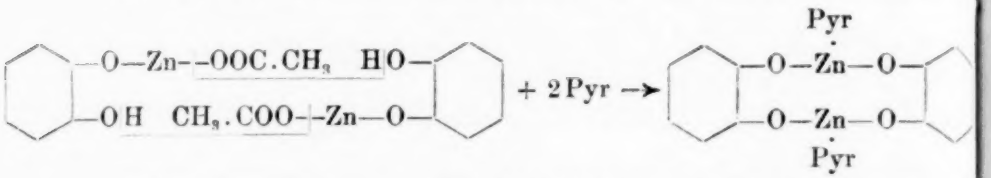
[2]) Zwanger, Ann. Chem. **37**, 332; Wagner, dies. Journ. [1] **52**, 452; **55**, 67; Ann. Chem. **80**, 317.

[3]) Weinland u. Walter, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **126**, 166 (1923).

Erwärmt man das Salz $HO.C_6H_4O.Zn.OOC.CH_3$ mit pyridinhaltigem Wasser auf dem Wasserbade, so erhält man das schon beschriebene Salz



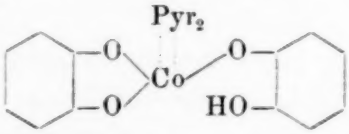
Seine Bildung kann man sich folgendermaßen vorstellen:



Daher kommt ihm wahrscheinlich die doppelte Formel I zu und nicht die einfache Formel II (S. 206).

Da das ursprüngliche Zn-Brenzcatechin-acetat im kalten Wasser schwer löslich ist, konnten wir aus diesem die Verbindung $[Pyr_2Zn(OC_6H_4OH)_2]$ nicht bekommen, wie es bei Cadmium der Fall war.

Ein pyridinhaltiges Salz des Brenzcatechins, das 3 wertiges Kobalt enthält:



haben wir aus $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, Brenzcatechin und Pyridin bei Anwesenheit von Na-Acetat als mikrokrystallinisches, grünlich schwarzes Pulver erhalten.

In der nächsten Mitteilung werden wir einige neue pyridin- und ammoniakhaltige komplexe Brenzcatechinsalze beschreiben, welche der Tribrenzcatechin-ferrisäure entsprechen.

Experimenteller Teil

$[Pyr_2Zn(OC_6H_4OH)_2]$

1. Man löst 1,4 g $ZnCl_2$ in 200—250 ccm Wasser; zu der filtrierten Lösung gibt man 2,2 g Brenzkatechin und erhitzt zum Sieden. Die heiße Lösung wurde filtriert und wieder zum Sieden gebracht. Nun fügt man Pyridin im Über-

schuß hinzu, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. (Dies ist ein Übergangsprodukt, vgl. unten). Man kühlt schnell mit kaltem Wasser ab und läßt 1 Stunde stehen. Inzwischen wandelt sich der ursprüngliche Niederschlag in das Salz $[Pyr_2Zn(OC_6H_4OH)_2]$ um.

Feine durchsichtige Nadeln mit schwach rosafarbenem Stich. Nach dem Absaugen wäscht man mit pyridinhaltigem (nicht unbedingt nötig) Wasser, dann mit Alkohol und Äther. Unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1130 g Subst.: 0,2480 g CO_2, 0,0470 g H_2O. — 0,02180, 0,02030 g Subst.: 1,239 (21°, 730 mm), 1,156 (21°, 729 mm) ccm N. — 0,1233, 0,1220 g Subst.: 0,0223, 0,0222 g ZnO.

$[Pyr_2Zn(OC_6H_4OH)_2]$ M = 441,4

Ber.	C 59,81	H 4,56	N 6,34	Zn 14,81
Gef.	„ 59,86	„ 4,65	„ 6,34, 6,32	„ 14,54, 14,62

2. 1,7 g $[Pyr_2Zn](OOC.CH_3)_2$ wurde in wenig Wasser gelöst und mit der konz. Lösung von 1,1 g Brenzkatechin (1 : 2) gemischt. Es scheidet sich gleich ein weißer mikrokrystallinischer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Waschen wie unter 1. trocknet man auf Ton. Das Salz enthält 2 Moleküle Wasser.

0,02060, 0,02070 g Subst.: 1,097 (20°, 733 mm), 1,102 (22°, 733 mm) ccm N. — 0,1368, 0,1070 g Subst.: 0,0228, 0,0174 g ZnO.

$[Pyr_2Zn(OC_6H_4OH)_2] + 2H_2O$ M = 477,4

Ber.	N 5,86	Zn 13,70
Gef.	„ 5,98, 5,93	„ 13,39, 13,52

3. Zu der wäßrigen Lösung von 2,2 g Brenzkatechin wurden 4 g $[Pyr_2Zn](NO_3)_2 + 2H_2O$ zugegeben und gut durchgeschüttelt. Es scheidet sich ein weißer flockiger Niederschlag aus, der bald krystallinisch wird. Man verfährt weiter wie unter 1. Das Salz enthält 1 Mol. Wasser.

0,02060, 0,02090 g Subst.: 1,117 (22°, 724 mm), 1,156 (20°, 725 mm) ccm N. — 0,1386, 0,1038 g Subst.: 0,0248, 0,0184 g ZnO.

$[Pyr_2Zn(OC_6H_4OH)_2] + H_2O$ M = 459,4

Ber.	N 6,09	Zn 14,23
Gef.	„ 5,97, 6,15	„ 14,37, 14,24

$[en.Zn(OC_6H_4OH)_2]$

1,8 g $[Zn\,en_3]Cl_2 + 2H_2O$ wurden in 50 ccm Wasser gelöst und zu der klar filtrierten Lösung 1,36 g Na-Acetat in 20 ccm Wasser zugegeben; hierzu fügt man eine filtrierte wäßrige Lösung von 1,1 g Brenzkatechin (1 : 2 : 2). Nach kräftigem Durchschütteln scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Man saugt ab und wäscht mehrmals mit kaltem Wasser. Kurze, spitzige farblose Säulchen, unlöslich in Wasser.

0,1224 g Subst.: 0,2200 g CO_2, 0,0491 g H_2O. — 0,01380, 0,01320 g Subst.: 0,9604 (22°, 728 mm), 0,9212 (22°, 730 mm) ccm N. — 0,1360, 0,1230 g Subst.: 0,0322, 0,0288 g ZnO.

$[en.Zn(OC_6H_4OH)_2]$ M = 343,4

Ber.	C 48,86	H 4,69	N 8,14	Zn 19,04
Gef.	„ 49,02	„ 4,48	„ 7,71, 7,76	„ 19,02, 18,81

Dasselbe Salz erhält man aus der wäßrigen Lösung von 1,4 g $ZnCl_2$, 2,2 g Brenzkatechin und Äthylendiamin in der Kälte wie auch in der Hitze.

0,01880 g Subst.: 1,333 ccm N (24°, 733 mm). — 0,1118, 0,1090 g Subst.: 0,0262, 0,0260 g ZnO.

Gef. N 7,86 Zn 18,83, 19,16

$[(NH_3)_2Zn(OC_6H_4OH)_2]$

Über fein zerriebenes $[Pyr_2Zn(OC_6H_4OH)_2]$ leitet man in einem U-Röhrchen trocknes Ammoniakgas. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion sehr langsam vor sich. Erwärmt man das Röhrchen mit heißem Wasser, so verläuft die Umsetzung viel schneller. Das Salz verliert allmählich das Pyridin, das sich in kleinen Tropfen an den Wänden des Röhrchens absetzt, wobei auch das Salz eine ockergelbe Farbe annimmt. Ist die Reaktion beendet (was etwa 10 Stunden dauert und an der Farbe und dem Gewichtsverlust erkennbar ist), trocknet man das Salz zwischen Filtrierpapier und analysiert. Mit der Zeit nimmt dieses Salz einen graulichen Stich an, wahrscheinlich wegen Ammoniakverlust.

0,01930 g Subst.: 1,519 ccm N (26°, 731 mm). — 0,1130 g Subst.: 0,0290 g ZnO.

$[(NH_3)_2Zn(OC_6H_4OH)_2]$ M = 317,4

Ber.	N 8,82	Zn 20,86	Gef.	N 8,64 Zn 20,62

$[Pyr_2Cd(OC_6H_4OH)_2]$

1. 2,56 g $CdSO_4 + 8/3\,H_2O$ wurden in 200 ccm Wasser gelöst und dazu 1,1 g Brenzkatechin zugegeben. Die Lösung wurde zum Sieden gebracht und filtriert. Das Filtrat wurde wieder zum Sieden erhitzt und mit überschüssigem Pyridin versetzt. Man kühlt unter gutem Rühren mit kaltem Wasser ab, wobei sich ein zuerst weißer krystallinischer Niederschlag ausscheidet, der aber schnell einen schwach rosafarbenen Stich annimmt. Nach 1 Stunde saugt man ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet im Exsiccator über KOH. Feine durchsichtige, schwach rosa Nadeln.

0,1612 g Subst.: 0,3244 g CO_2, 0,0680 g H_2O. — 0,01990, 0,02010 g Subst.: 1,019, 1,078 ccm N (16°, 729 mm). — 0,1192, 0,1636 g Subst.: 0,0494, 0,0688 g $CdSO_4$.

$[Pyr_2Cd(OC_6H_4OH)_2]$ M = 488,4

Ber.	C 54,05	H 4,12	N 5,73	Cd 23,02
Gef.	„ 54,88	„ 4,72	„ 5,74, 6,07	„ 22,35, 22,68

2. 2,35 g $[Pyr_3Cd](OOC.CH_3)_2$ wurden in wenig Wasser gelöst und dazu eine wäßrige Lösung von 1,1 g Brenzkatechin zugegeben. Gleich scheidet sich ein weißer krystallinischer Niederschlag aus. Man verfährt weiter wie unter 1.

0,02000, 0,02060 g Subst.: 0,970 (23°, 732 mm), 1,078 (24°, 732 mm) ccm N. — 0,1206, 0,1099 g Subst.: 0,0505, 0,0460 g $Cd_2P_2O_7$. — 0,1160 g Subst.: 0,0500 g $CdSO_4$.

$[Pyr_2Cd(OC_6H_4OH)_2]$ M = 488,4

Ber.	N 5,73	Cd 23,02
Gef.	„ 5,39, 5,79	„ 23,24, 23,60, 23,78

3. Zu der wäßrigen Lösung von 2,2 g Brenzkatechin gibt man 4,3 g fein zerriebenes $[Pyr_2Cd](NO_3)_2 + 2\,H_2O$. Die Lösung bleibt klar, erst nach gutem Durchschütteln entsteht ein weißer krystallinischer Niederschlag. Weiter verfährt man wie oben.

0,02620, 0,02220, 0,02090 g Subst.: 1,352, 1,068 (20°, 731 mm), 0,9898 (18°, 732 mm) ccm N. — 0,1134, 0,1316 g Subst.: 0,0471, 0,0542 g $Cd_2P_2O_7$.

Gef.	N 5,78, 5,39, 5,35	Cd 23,41, 23,21

4. Man bringt das Salz $HOC_6H_4O.Cd.OOC.CH_3$ (Darstellung vgl. unten) in wäßrige Lösung, wobei die Flüssigkeit milchig trüb wird und fügt einen kleinen Überschuß von Pyridin

hinzu, wobei kräftig geschüttelt wurde. Weißer krystallinischer Niederschlag.

0,02220, 0,02200 g Subst.: 1,136 (21°, 736 mm), 1,176 (24°, 736 mm) ccm N. — 0,1049, 0,1112 g Subst.: 0,0439, 0,0454 g $Cd_2P_2O_7$.

Gef. N 5,75, 5,95 Cd 23,58, 23,01

$[en.Cd(OC_6H_4OH)_2]$

1,8 g $[Cd.en_3]Cl_2$ wurden in wenig Wasser gelöst, zu dem Filtrat 1,3 g Na-Acetat und eine wäßrige Lösung von 1,1 g Brenzkatechin (1:2:2) zugegeben und gut durchgeschüttelt, wobei sich ein weißer krystallinischer Niederschlag bildet. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Feine spitzige, durchsichtige Säulchen, unlöslich in Wasser.

0,01390, 0,01870 g Subst.: 0,8526 (23°, 729 mm), 1,166 (23°, 731 mm) ccm N. — 0,1266, 0,1318 g Subst.: 0,0652, 0,0680 g $Cd_2P_2O_7$.

$[en.Cd(OC_6H_4OH)_2]$ M = 390,4

Ber.	N 7,16		Cd 28,79	
Gef.	„ 6,78, 6,92		„ 29,03, 29,08	

$[Pyr_2Ni(OC_6H_4OH)_2]$

4,4 g fein zerriebenes $[Pyr_4Ni]Cl_2$ wurden zu der wäßrigen Lösung von 2,2 g Brenzkatechin zugegeben und einige Minuten gut durchgeschüttelt. Es entsteht ein blaßgrüner, zuerst flockiger, später mikrokrystallinischer Niederschlag. Nach dem Absaugen wäscht man mehrmals mit Wasser und trocknet an der Luft. Blaßgrünes Pulver, unlöslich in Wasser.

0,1680 g Subst.: 0,3713 g CO_2, 0,0754 g H_2O. — 0,02000, 0,01930 g Subst.: 1,195 (23°, 733 mm), 1,136 (21°, 731 mm) ccm N. — 0,1546, 0,1060 g Subst.: 0,0256, 0,0178 g NiO.

$[Pyr_2Ni(OC_6H_4OH)_2]$ M = 434,7

Ber.	C 60,69	H 4,63	N 6,42	Ni 13,49
Gef.	„ 60,28	„ 5,02	„ 6,64, 6,57	„ 13,01, 13,20

$HOC_6H_4O.Zn.OOCCH_3 + H_2O$

1,83 g Zn-Acetat löst man in kleinster Menge Wasser, gibt dazu eine Lösung von 1,1 g Brenzkatechin in 10 ccm Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade. Der anfangs sich ausscheidende schwarze Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung weiter erwärmt. Bald scheidet sich eine kleine Menge

des Salzes aus. Um gute Ausbeute zu bekommen, erwärmt man weiter bis auf kleines Volum, wobei sich das Salz reichlich ausscheidet. Nach dem Erkalten saugt man ab und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther. Farblose durchsichtige Krystalle, die aber stets wegen der Luftoxydation einen grauen Stich haben. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

0,1270 g Subst.: 0,1852 g CO_2, 0,0568 g H_2O. — 0,1152, 0,1048 g Subst.: 0,0376, 0,0346 g ZnO.

$HOC_6H_4O.Zn.OOC.CH_3 + H_2O$ M = 252,4

Ber.	C	38,10	H	3,60	Zn 25,91
Gef.	„	39,77	„	5,00	„ 26,22, 26,53

Die zu hohen Resultate sind dadurch verursacht, daß das Salz teilweise oxydiert ist.

$HOC_6H_4O.Cd.OOC.CH_3$

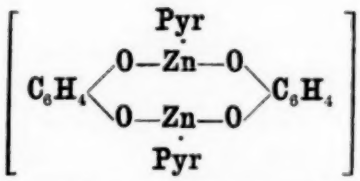
2,30 g Cd-Acetat wurden in kleiner Menge Alkohol gelöst und mit der alkoholischen Lösung von 1,1 g Brenzkatechin gemischt. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade abgedampft, die Krystallkruste zerrieben und mit Äther gut ausgewaschen. Man trocknet im Exsiccator über H_2SO_4.

0,1270 g Subst.: 0,1614 g CO_2, 0,0405 g H_2O. — 0,1095 g Subst,: 0,0764 g $Cd_2P_2O_7$.

$HOC_6H_4O.Cd.OOC.CH_3$ M = 281,4

Ber.	C	34,11	H	2,86	Cd 39,94
Gef.	„	34,66	„	3,21	„ 39,33

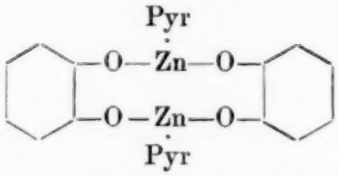
Auch dieses Salz ist durch Luftoxydation spurenweise angegriffen.



1. 1,4 g $ZnCl_2$ wurden in 200 ccm Wasser gelöst und zu der filtrierten Lösung 2,2 g Brenzkatechin zugegeben. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und filtriert, das Filtrat wieder zum Sieden gebracht. Man versetzt mit überschüssigem Pyridin, rührt um, wobei sich ein weißer krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Man filtriert gleich nach dem Aus-

scheiden, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther. Weiße feine Nadeln, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

0,1208 g Subst.: 0,2320 g CO_2, 0,0432 g H_2O. — 0,01120, 0,01260 g Subst.: 0,558 (15°, 738 mm), 0,578 (17°, 727 mm) ccm N. — 0,1054, 0,1056 g Subst.: 0,0346, 0,0341 g ZnO.



M = 504,7

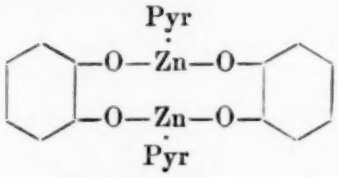
Ber. C 52,31	H 3,58	N 5,54	Zn 25,91
Gef. „ 52,38	„ 4,01	„ 5,27, 5,61	„ 26,31, 25,94

Kühlt man die Flüssigkeit gleich nach dem Ausfällen des Salzes mit kaltem Wasser ab, so geht dieses in das schwach rosagefärbte Salz $[Pyr_2Zn(OC_6H_4OH)_2]$ über, wie früher angegeben wurde. Läßt man die heiße Lösung im Dunkeln langsam erkalten, so entsteht das pfirsichblütrote Salz (vgl. unten).

Das Salz verträgt Erhitzen bis 150° ohne Pyridin zu verlieren.

2. Das Salz $HOC_6H_4O.Zn.OOCCH_3 + H_2O$ wurde mit pyridinhaltigem Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei es in das pyridinhaltige übergeht. Da das ursprüngliche Salz gräulich ist, resultiert auch das neue Salz als schwach gräuliche, mikroskopische Nadeln, mit 1 Mol. Krystallwasser.

0,02260 g Subst.: 1,058 (19°, 730 mm) ccm N. — 0,1195, 0,1050 g Subst.: 0,0372, 0,0322 g ZnO.



+ H_2O M = 522,8

Ber. N 5,35	Zn 25,02	
Gef. „ 5,25	„ 25,01, 24,65	

$[Pyr_2Zn(OC_6H_4OH)_2]$ pfirsichblütrot

1,4 g $ZnCl_2$ löst man in 350 ccm Wasser, filtriert und gibt 2,2 g Brenzkatechin (1 : 2) dazu. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, filtriert und wieder zum Sieden gebracht. Zu der siedenden Lösung gibt man unter stetigem Rühren

Pyridin im Überschuß, wobei sich das weiße, vorher beschriebene Salz ausscheidet. Man läßt die heiße Flüssigkeit im Dunkeln langsam erkalten. Nach einigen Stunden beginnen sich lange, pfirsichblütrote Krystalle zu bilden, deren Menge mit der Zeit zunimmt. Die Krystalle bilden zusammengewachsene Krystalldrusen. Nach 2—3 Tagen ist das ursprünglich weiße Salz in das pfirsichblütrote übergegangen. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsiccator über KOH.

0,1139 g Subst.: 0,2475 g CO_2, 0,0471 g H_2O. — 0,01740, 0,01960 g Subst.: 0,9898 (22°, 728 mm), 1,107 (23°, 728 mm) ccm N. — 0,1038, 0,1095 g Subst.: 0,0190, 0,0196 g ZnO.

$[Pyr_2Zn(OC_6H_4OH)_2]$ M = 441,4

Ber. C 59,81	H 4,56	N 6,34	Zn 14,81
Gef. „ 59,26	„ 4,62	„ 6,30, 6,24	„ 14,70, 14,45

Manchmal bleibt etwas von dem ursprünglichen weißen Salze unverändert. In solchem Falle kann man die beiden Salze sehr leicht durch Dekantation abtrennen, da die roten Krystalle schnell zu Boden sinken, während die weißen als feine Nadeln an der Oberfläche der Flüssigkeit bleiben.

Das Salz verliert bei 70° Pyridin, bis 100° konstatiert man nur noch einen sehr geringen Verlust. Der Gesamtverlust beträgt genau eine Hälfte vom Pyridin. Das Salz wird dabei weiß.

0,1065 g Subst.:	Verlust bei 70°	0,0187 g	17,56%
	„ bis 100° noch	0,0006 g	
	Gesamtverlust	0,0193 g	18,12%
	Theoretisch für 1 Mol. Pyridin		17,90%

Das bis 100° erhitzte Salz wurde analysiert:

0,02000, 0,02240 g Subst.: 0,6762 (21°, 733 mm), 0,7742 (22°, 730 mm) ccm N. — 0,1095, 0,1152, 0,1062 g Subst.: 0,0244, 0,0262, 0,0233 g ZnO.

1 Zn, 2 Brenzkat., 1 Pyr. M = 362,38

Ber. N 3,86	Zn 18,04	
Gef. „ 3,78, 3,84	„ 17,90, 18,26, 17,63	

Bei 120° nimmt das entfärbte Salz einen gräulichen Stich an, der sich bei höherer Temperatur noch vertieft. Bei 150° beginnt die Zersetzung und die Substanz verliert allmählich an Gewicht.

Das Weinlandsche Salz $[Zn(OC_6H_4O)_2]H_2.Pyr_2$

Vorschrift von Weinland und Sperl[1]): Man löst 2,9 g $ZnSO_4.7aq$ und 3,3 g Brenzkatechin in etwa 20 ccm Wasser, fügt Pyridin in beliebiger Menge hinzu und erwärmt kurze Zeit unter Umrühren. Die Verbindung scheidet sich sogleich als weißes krystallinisches Pulver aus.

Leider konnten wir auf diese Weise nie das Salz erhalten. Die Menge Wasser (20 ccm) genügt kaum zum Auflösen der beiden Komponenten. Es resultierte immer ein Salz, welches das Komponentenverhältnis Zn:N 1:2,47 besitzt. Die Zusammensetzung wurde nicht näher studiert, jedenfalls enthält dieses Salz auch Wasser.

0,01890, 0,02890 g Subst.: 0,7546 (18°, 729 mm), 1,166 (20°, 730 mm) ccm N. — 0,2532, 0,2189 g Subst.: 0,0268, 0,0233 g ZnO.

Gef. N 4,49, 4,51 Zn 8,50, 8,55

Arbeiteten wir unter denselben Bedingungen, aber mit der doppelten Menge Wasser (40 ccm), so erhielten wir ein weißes Salz, das auch in der Kälte und bei beliebigem Mengenverhältnis der Komponenten resultiert. Die Zusammensetzung stimmt auf das mehrkernige Salz $4[Zn(OC_6H_4O)_2]H_2Pyr_2 + C_6H_4(OH)_2$.

0,1622 g Subst.: 0,3600 g CO_2, 0,0718 g H_2O. — 0,01980, 0,01660, 0,02240 g Subst.: 1,136 (22°, 733 mm), 0,9702 (20°, 733 mm), 1,254 (20°, 732 mm) ccm N. — 0,1217, 0,1082, 0,1064 g Subst.: 0,0211, 0,0190, 0,0184 g ZnO.

$4[Zn(OC_6H_4O)_2]H_2Pyr_2 + C_6H_4(OH)_2$ M = 1875,5

Ber. C 60,16	H 4,62	N 5,96		Zn 13,94
Gef. „ 60,53	„ 4,95	„ 6,40, 6,56, 6,28		„ 13,96, 14,11, 13,90.

$$\left[Pyr_2Co\begin{matrix}(OC_6H_4O)\\(OC_6H_4OH)\end{matrix}\right] + 2H_2O$$

1,3 g $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ wurden im Wasser gelöst und dazu 3 g Na-Acetat und Pyridin in kleinem Überschusse zugegeben. Dabei entsteht eine schwache Trübung, die bei mäßigem Erwärmen verschwindet und beim Erkalten nicht wieder erscheint. Zu der kalten Lösung gibt man die konzentrierte wäßrige Lösung von 2,2 g Brenzkatechin und erwärmt in heißem Wasser

[1]) Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **150**, 79 (1926).

unter Umrühren. Die Farbe der Flüssigkeit vertieft sich zum Rotbraun und es scheidet sich in reichlicher Menge ein brauner, krystallinischer Niederschlag aus. Nach dem Erkalten saugt man ab und wäscht mit kaltem Wasser. Mikrokrystallinisches Pulver von grünlich schwarzer Farbe.

0,1398 g Subst.: 0,2900 g CO_2, 0,0696 g H_2O. — 0,02110, 0,02350 g Subst.: 1,107 (19°, 737 mm), 1,283 (21°, 736 mm) ccm N. — 0,1983, 0,1390 g Subst.: 0,0638, 0,0450 g $CoSO_4$.

$$\left[Pyr_2Co\begin{matrix}(OC_6H_4O)\\(OC_6H_4OH)\end{matrix}\right] + 2H_2O \qquad M = 471$$

Ber.	C 55,88	H 5,13	N 5,94	Co 12,51
Gef.	„ 56,57	„ 5,57	„ 5,94, 6,14	„ 12,23, 12,31

Zusammenfassung

Die pyridinhaltigen komplexen Brenzkatechinsalze, die von Weinland und Sperl als Pyridiniumsalze einer Metallbrenzkatechinsäure von der allgemeinen Formel

$$[Me^{II}(OC_6H_4O)_2]H_2Pyr_2$$

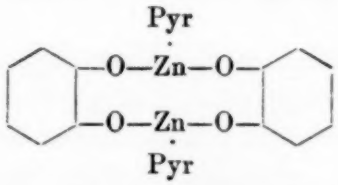
beschrieben sind, sind richtiger als Nichtelektrolyte zu formulieren:

$$\left[\begin{matrix}Pyr\\Pyr\end{matrix}\!\!>\!Me^{II}(OC_6H_4OH)_2\right]\cdot$$

Das Pyridin, das durch Nebenvalenzen an das Metall direkt gebunden ist, läßt sich durch andere organische Basen (Äthylendiamin, Ammoniak) ersetzen.

Es wurden Zn-, Cd- und Ni-Salze mit den erwähnten Basen dargestellt.

Außer dem normalen weißen Salze $[Pyr_2Zn(OC_6H_4OH)_2]$ haben wir auch ein weißes von der Zusammensetzung



erhalten, welches in ein pfirsichblütrotes übergeht, dessen Zusammensetzung ebenfalls $[Pyr_2Zn(OC_6H_4OH)_2$ ist. Vorläufig möchten wir diesen Farbumschlag als Ergebnis einer Polymerisierung ansehen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau

1. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther

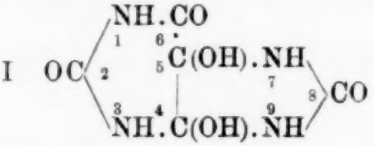
Von **Heinrich Biltz**

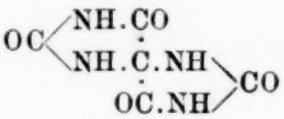
Einführung in die folgenden Abhandlungen

(Eingegangen am 23. Juli 1934)

Es erscheint nützlich, den folgenden Abhandlungen ein Geleitwort voranzuschicken, in dem die Absicht und die Endergebnisse zusammengefaßt werden.

Der Zweck der Arbeiten war, unsere Kenntnisse über Harnsäureglykole und ihre Äther zu erweitern. Studiert wurde die Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Hierüber liegen nur wenig Erfahrungen vor: So, daß Harnsäureglykol, Formel I, durch siedendes Essigsäureanhydrid in Spiro-5,5-dihydantoin, Formel II, übergeführt wird[1]); und daß 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol ohne Umlagerung ein Acetyl aufnimmt[2]). Die Acetylierung anderer Harnsäureglykole (9-Methyl-, 9-Äthyl-, 7,9-Dimethyl-) hatte nur zu Schmieren geführt.

I 

II 

Bei der Fortführung der Versuche haben auch wir viel unter Schmierenbildung zu leiden gehabt; manchmal konnten erst nach wochen- und monatelanger Behandlung der Rohprodukte Krystalle erhalten werden. Nach Erkennung des Weges der Umsetzung wurden geeignete Vorschriften für die Umsetzung und die Aufarbeitung der Rohprodukte erarbeitet.

---

[1]) H. Biltz u. W. Klemm, Ann. Chem. **448**, 151 (1926).

[2]) W. Klemm, Manuskript-Dissertation, Breslau 1923, S. 82.

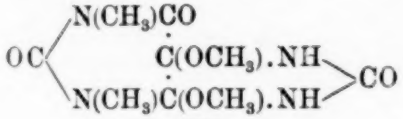
Eine weitere Erschwerung lag darin, daß bei verhältnismäßig geringen Änderungen der Acetylierungsdauer verschiedene Produkte entstehen, was einer Reproduktion dieser Versuche zunächst hinderlich war; und daß man häufig Gemische ähnlicher Stoffe zu trennen hatte.

Untersucht wurden alle bekannten Harnsäureglykole mit Ausnahme des der 3,7,9-Trimethyl-harnsäure und der 9-Äthylharnsäure; nämlich das Harnsäureglykol selbst und die Glykole der Harnsäuren mit Methyl in 9; 1,3; 3,7; 3,9; 7,9; außerdem das 7,9-Diäthyl-harnsäureglykol. Dabei ergab sich eine Zweiteilung:

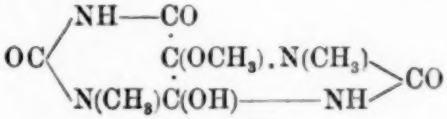
1. Die Glykole der Methyl-Harnsäuren 1,3-, 3,7-, 7,9-. Es wird Acetyl aufgenommen. Öfter schließen sich Abbauten an. Aber nie erfolgt eine Austausch-Umlagerung zu Spirodihydantoinen. Abhandlung 2.

2. Die Glykole der Harnsäure selbst[1]) und der Methyl-Harnsäuren 9- und 3,9-. Bei ihnen veranlaßt kochendes Essigsäureanhydrid stets eine Austausch-Umlagerung zum Systeme der Spirodihydantoine. Abhandlungen 4 und 5.

Ferner wurden die Glykolvolläther der Methyl-Harnsäuren: 1,3- (Formel III), 3,7-, 3,9- und die Halbäther der Methyl-Harnsäuren: 3,7- (Formel IV) und 3,9- bearbeitet. Diese



III



IV

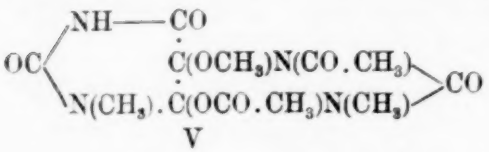
Untersuchungen sind je mit den Untersuchungen der entsprechenden Harnsäureglykole in den folgenden Abhandlungen zusammengefaßt.

---

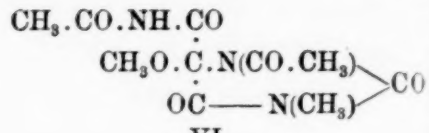
[1]) Daß Harnsäureglykol leicht in Spirodihydantoin übergeführt werden kann, ist bekannt; so durch Erhitzen mit konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure, Ann. Chem. **413**, 38, 79 (1916), oder durch kochendes Essigsäureanhydrid. Schon bei Zimmertemperatur erfolgt diese Umsetzung auf folgende Weise:

1 g Harnsäureglykol löste sich in 5 ccm Essigsäureanhydrid nach Zugabe von 5 Tropfen konz. Schwefelsäure. Aus der Lösung schied sich langsam — manchmal erst nach mehr als einem Tage — 0,5 g Spirodihydantoin ab. Es scheint, daß das Verfahren zu einer vorteilhaften Darstellungsmethode auszubauen ist.

Über den Ort, an den Acetyl tritt, ergibt sich aus dem gesamten Versuchsmateriale, daß vorwiegend die Hydroxyle in 4 und 5 acetyliert werden; wesentlich schwerer wird Acetyl am Stickstoff in 7 aufgenommen. Wenn ein Hydroxyl fehlt (Volläther), und Stellung 7 alkyliert ist, tritt kein Acetyl ein, so beim 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-volläther. Beim 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-volläther tritt, und zwar schwer, ein Acetyl nach 7. Abweichend bleibt bei den Glykolvolläthern der 1,3-Dimethyl-harnsäure

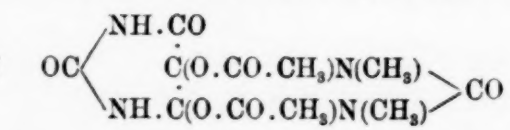


V



VI

eine Acetylierung aus: unter Austritt von Alkohol bilden sich einfach die bekannten 1,3-Dimethyl-5-alkoxyl-isoharnsäuren. Die Halbäther verhalten sich den Volläthern entsprechend. Nur nehmen sie zunächst ein Acetyl in das an 4 stehende Hydroxyl auf (Methyl 3,7-, 3,9-); und ein zweites Acetyl — schwerer — am freien NH in 7 (Methyl 3,9-, Formel V). Bei längerer Acetylierungsdauer erfolgt Abbau zu acetylierten 5-Alkoxyl-hydantoyl-amiden (Methyl 3,7-, 3,9-, Formel VI). Auch bei den Harnsäureglykolen erfolgt zunächst Acetylierung am Sauerstoff. 4,5-Diacetoxyl-dihydro-harnsäuren wurden erhalten von den methylierten Harnsäuren: 7,9-, Formel VII (auch 7,9-Diäthyl-), 3,7-, 1,3-, 3,9-.

VII 

In den beiden zuletzt genannten Beispielen durfte nicht mit kochendem Essigsäureanhydrid acetyliert werden, weil sich dabei weitere Umsetzungen anschließen; statt seiner bewährte sich Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur, wenn einige Tropfen konz. Schwefelsäure als Katalysator zugesetzt wurden. Von 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol wurde bei kurzer Kochdauer auch eine Mono-acetyl-Verbindung erhalten.

Die Harnsäureglykole, die bei kürzerer Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids ohne Abbauten oder Umlagerungen

Acetyl aufnehmen, sind nach den vorliegenden Erfahrungen die der Harnsäuren mit Methyl in 3,7 und 7,9, denen sich sicher das Glykol der Harnsäure 3,7,9- anreihen wird. Diese drei Glykole sind auch sonst durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet. So entstehen sie aus den zugehörigen Halbäthern beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure[1]).

Die im Vorstehenden abgeleitete Gesetzmäßigkeit hat eine allgemeinere Bedeutung für die Formulierung der Harnsäureglykol-halbäther, deren erster 1914[2]) beschrieben und nach IV formuliert wurde. Zahlreiche weitere schlossen sich in den folgenden Jahren an. An der Formel wurde nicht gezweifelt, weil manche Halbäther aus den Volläthern glatt unter dem Einfluß von Verseifungsmitteln entstehen. Ferner, weil einige (Methyl 3,7-, 7,9-, 3,7,9-) mit konz. Schwefelsäure zu den Harnsäureglykolen verseift werden konnten. Schließlich entsteht eine Anzahl von ihnen aus 5-Alkoxyl-pseudo-harnsäuren unter Ringschluß, wobei die Stellung von Alkoxyl an 5 und Hydroxyl an 4 sichergestellt ist; so entstehen Halbäther von der Harnsäure selbst, ferner von den Methylharnsäuren 3-, 7-, 9-, 1,3-, 3,7-, 3,9-.

Auffallend war, daß es auf keine Weise gelang, das an 4 stehende Hydroxyl zum Alkoxyl zu veräthern[3]). Das weckte Zweifel an seinem Vorhandensein überhaupt. Gleiches gilt für das an derselben Stelle befindliche Hydroxyl der Harnsäureglykole. Diesen Bedenken ist Klemm[4]) nachgegangen und hat eine andere Formulierung in Erwägung gezogen.

Die vorliegende Arbeit über die Acetylierung von Harnsäureglykolen und ihren Halbäthern hat diese Bedenken nunmehr zerstreut, indem sie nachwies, daß das fragliche Hydroxyl an 4 durch Veresterung mit Essigsäure nachzuweisen ist. Dieser Schluß gilt mit der Sicherheit, mit der überhaupt aus Umsetzungen auf das Vorhandensein einer bestimmten Konstitution geschlossen werden kann; was übrigens den Organiker

---

[1]) Vgl. H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. **406**, 43 (1914); **413**, 175, 193 (1916).

[2]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. **406**, 42 (1914).

[3]) Vgl. H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. **406**, 47 (1914); H. Biltz u. R. Lemberg, Ann. Chem. **432**, 139, 144 (1923).

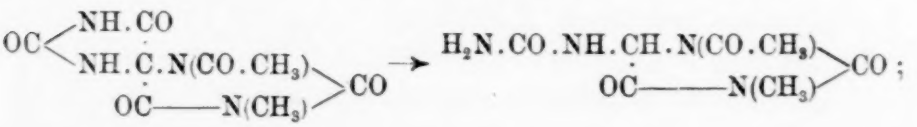
[4]) W. Klemm, Manuskript-Dissertation, Breslau 1923, S. 40.

besonders interessiert, da seine Formeln Umsetzungsmöglichkeiten veranschaulichen sollen.

Eine Sonderstellung nehmen in der Reihe der untersuchten Harnsäureglykole die der Harnsäure selbst und der Harnsäuren mit Methyl in 9 und 3,9 ein. Sie erleiden unter dem Einfluß kochenden Essigsäureanhydrids — und das Harnsäureglykol auch bei Zimmertemperatur mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure — eine Austausch-Umlagerung zu den entsprechenden Spirodihydantoinen, wobei mehr oder weniger Acetyl aufgenommen wird: Formel I → Formel II.

Besonders interessiert diese Umsetzung beim 9-Methyl-harnsäureglykol, weil sie zur Mono-acetyl-Verbindung des noch nicht bekannten 3-Methyl-spirodihydantoins führt. Dieser wiederholt, aber stets vergeblich gesuchte Stoff vervollständigt die Reihe der Spirodihydantoine in erwünschter Weise. Jetzt fehlen nur noch das isomere 1-Methyl-spirodihydantoin und das 1,3-Dimethyl-spirodihydantoin. Die Erfahrungen, die wir mit dem 3-Methyl-spirodihydantoin machten, bestätigen die Vermutung, daß gerade solche Spirodihydantoine, die nur in einem Ringe substituiert sind, minder beständig sind.

Über den höchst interessanten Abbau der Acetylverbindungen des 3-Methyl- und des 1,7-Dimethyl-spirodihydantoins durch heißes Wasser ist in den folgenden Abhandlungen 4 und 5 berichtet. Es entstehen unter Aufspaltung des einen Ringes und Austritt von CO acetylierte Allantoine, z. B.



auch Zwischenglieder dieses Abbaues, bei denen Aufspaltung des einen Ringes eingetreten, aber noch kein Kohlenstoff ausgetreten ist, wurden in der Reihe der 9-Methyl-harnsäure gefaßt, vgl. Abhandlung 4.

Für den Mechanismus der Umsetzungen von Harnsäureglykolen und ihren Äthern durch kochendes Essigsäureanhydrid ergibt sich:

1. Bei den Volläthern verhindern die Alkoxyle an 4 und 5 Abbauten und Umlagerungen völlig. Erfolgen kann nur Acetylierung an 7; und bei Methyl 1,3- ein Übergang in 1,3-Dimethyl-5-alkoxyl-isoharnsäuren.

2. Auch bei den Halbäthern ist durch das an 5 stehende Alkoxyl eine gewisse Festigung geschaffen. Umlagerungen zu Spirodihydantoinen bleiben aus. Das Hydroxyl an 4 und evtl. Wasserstoff an 7 werden acetyliert. Bei langer Einwirkung kann die Bindung 3,4 aufgehen, worauf Abbau zu acetylierten 5-Alkoxyl-hydantoylamiden erfolgt.

3. Wenn in Harnsäureglykolen Stelle 7 frei ist, kann dort Acetyl eintreten, und dadurch das an 5 stehende Hydroxyl gelockert werden, so daß Spirodihydantoin-Umlagerung eintritt. Das erfolgt bei den Methyl-Harnsäuren 9- und 3,9-. Ebenso wirkt bei der Harnsäure das NH in 7. Bei 1,3-Dimethyl-harnsäure erfolgt Abbau im Fünfringe.

Wenn Stelle 7 besetzt ist — so bei Methyl 3,7-; 7,9- —, bleibt Spirodihydantoin-Umlagerung aus. Die Hydroxyle werden acetyliert.

Wie auch sonst, nimmt 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol eine Sonderstellung ein. In ihm ist der Fünfring gegenüber dem Sechsring gelockert, so daß in ihm Abbauten erfolgen (Abhandlung 2).

Die im Vorstehenden skizzierten Untersuchungen finden sich in den Abhandlungen 2, 4, 5. Abhandlung 3 enthält einige vereinzelte Beobachtungen, die für die Untersuchung nützlich waren, aber keiner näheren Besprechung bedürfen. Von größerem Interesse sind aber Exkurse in die Allantoin-Chemie, die sich in den Abhandlungen 4, 5, 6 finden. Es handelt sich um Acetylderivate von Allantoinen, die teils beim Abbau der entsprechenden Spiro-dihydantoin-Verbindungen, teils aus den Allantoinen durch Acetylieren erhalten wurden. Viel versprechend ist die durch zwei Beispiele in der 6. Abhandlung belegte Möglichkeit, Allantoine bei Zimmertemperatur durch Essigsäureanhydrid und einige Tropfen konz. Schwefelsäure zu acetylieren, wobei zwei Acetyle eintraten. In der gleichen Abhandlung wurde gezeigt, daß Allantoine durch energische Einwirkung heißen Essigsäureanhydrids im offenen

Harnstoffreste abgebaut werden können, wobei acetylierte 5-Amino-hydantoine entstanden. Über das sehr eigenartige Verhalten des 1,8-Dimethyl-allantoins und seiner Acetylderivate bei dieser Umsetzung ist am Schlusse berichtet.

Unsere Versuche mit Allantoinen sind nicht zu einem Abschluß gediehen. Sie weisen aber neue Umsetzungsmöglichkeiten, die ein tieferes Eindringen in die Allantoin-Chemie versprechen. Eine Lösung der Frage, inwieweit für Allantoine die Oxyacetylendiurein-Formel erforderlich ist, könnte sich daraus ergeben.

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau

2. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther, I

(1,3-, 3,7-, 7,9-Dimethyl-harnsäure; 7,9-Diäthyl-harnsäure)

Von **Heinrich Biltz** und **Lotte Loewe**

(Eingegangen 23. Juli 1934)

Die Glykole der in dieser Abhandlung zusammengefaßten Harnsäuren erleiden bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid keine „Austausch-Umlagerung" zu Spirodihydantoinen. Wie in der vorstehenden Einführung gezeigt ist, treten Acetyle vorwiegend an Sauerstoff; schwerer an den Stickstoff in 7. Gelegentlich schließen sich Abbauten an, zumal bei 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol. Entsprechend verhalten sich Voll- und Halbäther der Glykole. Im folgenden seien kurz die gemachten Erfahrungen zusammengestellt.

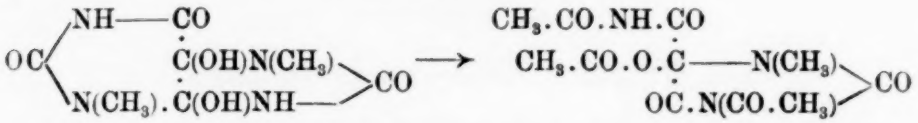
7,9-Dimethyl-harnsäureglykol, dessen Beständigkeit bekannt ist, lieferte bei einer Kochdauer von 2 Minuten eine Monoacetylverbindung, die Acetoxyl jedenfalls an der besonders reaktionsfähigen Stelle 5 enthält; bei längerer, zweckmäßig 2stündiger Kochdauer eine Diacetylverbindung. Mittlere Zeiten ergaben Gemische. Wurde wesentlich länger, z. B. 6 Stunden, gekocht, so waren nur Schmieren zu erhalten. Die Mono-acetyl-Verbindung ließ sich mit alkoholischer Ammoniaklösung zum Glykol zurückverseifen.

7,9-Diäthyl-harnsäureglykol lieferte in etwa 2 Stdn. eine Diacetylverbindung. Eine Mono-acetyl-Verbindung wurde nicht gefaßt; bei Zimmertemperatur löste sich das Glykol glatt in der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid ohne Veränderung;

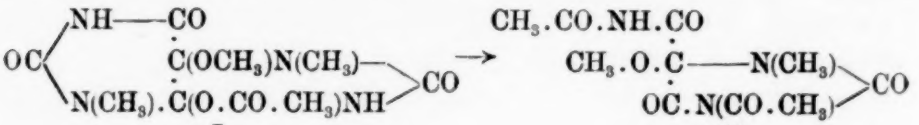
kurzes Kochen veränderte ebenfalls nicht; etwas längeres Kochen ergab schon die Diacetylverbindung.

Die nur schwer zugänglichen Halb- und Volläther der 7,9-Dialkyl-harnsäureglykole wurden nicht geprüft.

Von der 3,7-Dimethyl-harnsäure wurden sowohl das Glykol, als auch seine Äther untersucht. Vom 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol war eine Mono-acetyl-Verbindung nicht zu fassen. Bei einer Kochdauer von 4 Minuten bis 2 Stunden (Optimum 30 Minuten) entstand die Diacetylverbindung. Bei 4—8 stündiger Kochdauer erfolgte Abbau zu 1-Methyl-3,7-diacetyl-5-acetoxyl-hydantoylamid.



Die Halbäther des 3,7-Dimethyl-harnsäureglykols verhielten sich entsprechend. Der Methylhalbäther lieferte bei $^1/_4$ stündiger Kochdauer eine O-Mono-acetyl-Verbindung (Formel I), bei 8 stündiger Kochdauer aber das 1-Methyl-5-methoxyl-3,7-diacetyl-hydantoylamid (Formel II)[1]), das sich zu dem



I II

bekannten 1-Methyl-5-methoxyl-hydantoylamid verseifen ließ. Aus dem Äthylhalbäther wurde das entsprechende 1-Methyl-5-äthoxyl-3,7-diacetyl-hydantoylamid[2]) gewonnen, dem ebenfalls die Acetyle durch Verseifung entzogen werden konnten. Die Mono-acetyl-Verbindung des Äthylhalbäthers wurde schon früher beschrieben.[3])

Bei den drei Abbauten zu Hydantoylamiden trat je ein Acetyl nach 7, was bei direkter Acetylierung der fertigen 5-Alkoxyl-hydantoylamide nicht erfolgt. Der Grund ist darin

[1]) Über seine Mono-acetyl-Verbindung mit Acetyl in 3 vgl. H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. **406**, 94 (1914).

[2]) Über seine Mono-acetyl-Verbindung vgl. H. Biltz u. F. Lachmann, dies. Journ. [2] **113**, 330 (1926).

[3]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. **406**, 49 (1914).

zu erkennen, daß beim Abbau an dem fraglichen Stickstoff in 7 (d. h. an Stelle 1 der Harnsäurezählung) eine Bindung frei wird, und daß an diese das Acetyl tritt.

Der Methylvolläther des 3,7-Dimethyl-harnsäureglykols veränderte sich mit kochendem Essigsäureanhydrid natürlich nicht; er enthält kein acetylierbares Hydroxyl; und der Stickstoff in 7 ist besetzt.

Bei der Verseifung der Diacetylverbindung des 3,7-Dimethyl-harnsäureglykols machten wir eine eigentümliche Beobachtung. Während sich die Acetyle durch wässeriges Ammoniak recht glatt herausnehmen lassen, wobei das zugrunde liegende Glykol zurückerhalten wird, wird durch äthylalkoholisches Ammoniak nur das an 4 stehende Alkoxyl verseift, das an 5 stehende aber durch Äthoxyl ersetzt. Einen gleichen Ersatz von Acetoxyl durch Äthoxyl beschrieb vor einigen Jahren Wieland[1]). Mit methylalkoholischem Ammoniak entstand der Methylhalbäther. Unsere Beobachtungen bestätigen erneut die große Neigung zur Bildung der 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-halbäther. Für den Mechanismus der Umsetzung ergibt sich, daß nicht Acetyl abgespalten und ein Hydroxyl an 5 gebildet wird, das dann weiterhin mit Alkohol veräthert wird; sondern daß Acetoxyl austritt, und Alkoxyl an seine Stelle tritt[2]). Entsprechend wird bei der Verseifung mit wässeriger Ammoniaklösung Acetoxyl durch Hydroxyl ersetzt.

Des weiteren wurde das 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol und seine Äther untersucht. Dabei machte sich der schon bekannte geringe Zusammenhalt des Fünfringes dem Sechsringe gegenüber[3]) bemerkbar: er spaltet leicht auf, und Abbauten schließen sich an. Das geht so weit, daß 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol sich durch kochendes Essigsäureanhydrid überhaupt nicht verestern läßt. Schließlich ergab sich ein Weg zur 1,3-Dimethyl-4,5-diacetoxyl-dihydroharnsäure (Formel III), nämlich Einwirkung von Essigsäure-

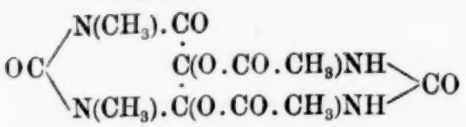
---

[1]) H. Wieland u. J. Cerezo, Ann. Chem. 457, 249 (1927); vgl. auch die 6. Abhandlung dieser Reihe.

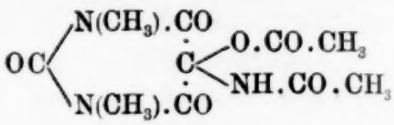
[2]) Vgl. B. Holmberg, Ber. 60, 2185 (1927).

[3]) Vgl. H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. 404, 131 (1914).

anhydrid bei Zimmertemperatur, wenn einige Tropfen Schwefelsäure zugegeben werden. Diese Diacetylverbindung erleidet



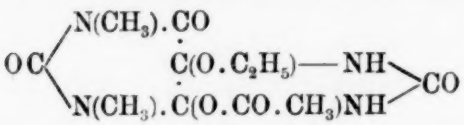
III



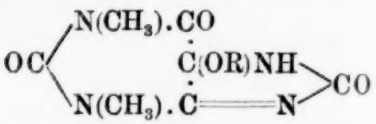
IV

bei Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids Abbau zu 1,3-Dimethyl-5-acetoxyl-7-acetyl-uramil (Formel IV). Dieser Abbau erinnert an ähnliche Abbauten, die früher[1]) bei der Untersuchung des Theophyllins gefunden waren. Kochender Äthylalkohol ersetzt das an 5 stehende Acetoxyl der eben genannten Uramilverbindung durch Alkoxyl. Jodwasserstoff reduziert diese Äthoxylverbindung zu 1,3-Dimethyl-uramil.

Den Halbäther des 1,3-Dimethyl-harnsäureglykols zu acetylieren gelang nicht. Er blieb auch bei längerer Kochdauer im wesentlichen unverändert. Es gelang aber, seine O-Acetylverbindung (Formel V) auf einem Umwege zu erhalten. Die Diacetylverbindung des Glykols (Formel III) setzt sich nämlich mit kochendem Äthylalkohol um, wobei zweifellos das an 5 stehende Acetoxyl durch Äthoxyl ersetzt wird.



V



VI

Auch aus den Volläthern gelang es nicht, mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung, die das Acetyl an 7 hätte tragen können, zu erhalten. Vielmehr spaltete an 4,9 1 Mol Alkohol ab, und es entstanden die recht beständigen 1.3-Dimethyl-5-alkoxyl-isoharnsäuren (Formel VI). Ein gleicher Umsetzungverlauf war schon früher[2]) bei den Volläthern des 1,3,7-Trimethyl-harnsäure-glykols unter dem Einflusse kochenden Eisessigs beobachtet worden.

Über Acetylverbindungen von 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol und seinen Äthern ist in der 5. Abhandlung dieser Reihe berichtet.

---

[1]) H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. **404**, 137 (1914).
[2]) H. Biltz, Ber. **43**, 3557 (1910).

Unsere Erfahrungen zeigen, daß bei den Harnsäureglykolen und ihren Äthern von den 4 Stickstoffatomen nur das in 7 acetylierbar ist. Also ebenso wie bei den Harnsäuren selbst.[1]) Das war nicht vorauszusehen, weil dieser Stickstoff in den Harnsäuren neben der Doppelbildung 4,5 steht, diese Doppelbindung aber in den Glykolen und ihren Äthern fehlt. Auf eine theoretische Behandlung dieser Verhältnisse soll später zurückgekommen werden.

Beschreibung der Versuche

Reihe der 7,9-Dimethyl-harnsäure

Monoacetyl-7,9-dimethyl-harnsäureglykol[2])

Ein Gemisch von 2 g 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol[3]) und 40 g Essigsäureanhydrid wurde in einem Kölbchen mit angeschliffenem Steigrohre 2 Minuten im Sieden erhalten. Alsbald wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der sirupöse Rückstand mit 15 ccm Essigester aufgenommen. Beim Kühlen krystallisierten 1,2 g Rohprodukt, und aus der eingeengten Mutterlauge noch 0,3 g. Umkrystallisiert wurde aus Wasser, Essigester oder Alkohol. Feine vierseitige Prismen mit schräger oder dachförmiger Endigung; meist zu Büscheln verwachsen. Schmp. 195° (k. Th.) unter starker Bläschenbildung.

0,0962 g Subst.: 0,1401 g CO_2, 0,0382 g H_2O. — 0,1014, 0,1048 g Subst.: 18,5 (22°, 749 mm[4]), 18,9 (16,5°, 746 mm) ccm N.

$C_9H_{12}O_5N_4$	Ber. C 39,7	H 4,4	N 20,6	
	Gef. „ 39,7	„ 4,4	„ 20,3,	20,5

Leicht löslich in siedendem Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, Essigester, Aceton; sonst wenig oder nicht. Diazomethan, aus Nitrosomethylurethan, lieferte einen Sirup,

---

[1]) H. Biltz u. H. Pardon, dies. Journ. [2] **134**, 310 (1932).

[2]) Zuerst beschrieben von W. Klemm, Manuskript-Dissertation, Breslau 1923, S. 82.

[3]) H. Biltz, Ber. **43**, 1515 (1910); H. Biltz u. R. Lemberg, Ann. Chem. **432**, 148 (1923). Der Schmelzpunkt eines aus Wasser umkrystallisierten Präparats wurde etwas höher gefunden, als früher angegeben war, nämlich bei 185° (k. Th.) unter Rötung und Zersetzung.

[4]) Der Stickstoff wurde bei den Makrobestimmungen, wenn nichts anderes angegeben ist, über 23 prozent. Kalilauge abgelesen.

aus dem sich in Monaten allmählich ein wenig Tetramethyl-spirodihydantoin abschied (ber. N 23,3%, gef. N 23,6%).

Verseifung. Die Abspaltung des Acetyls bereitete Schwierigkeiten. Sie gelang erst mit alkoholischer Ammoniaklösung. Eine Lösung von 0,5 g Acetylverbindung in 10 ccm alkoholischer Ammoniaklösung wurde 5 Minuten gekocht und dann eingedampft. Der Rückstand gab beim Umkrystallisieren aus entwässertem Alkohol 0,3 g 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol, Schmp. 177—178° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung.

7,9-Dimethyl-4,5-diacetoxyl-4,5-dihydro-harnsäure (Diacetyl-7,9-dimethyl-harnsäureglykol)

Aus 2 g 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol und 50 ccm Essigsäureanhydrid wurde durch 2stündiges Kochen, Eindampfen bei Unterdruck und Krystallisieren aus 20 ccm Essigester 1,5 g Rohprodukt erhalten. Umkrystallisiert wurde aus Essigester. Langgestreckte, rechteckig abgeschnittene Prismen oder beiderseits zugespitzte Nadeln. Schmp. 165° (k. Th.).

0,1027 g Subst.: 0,1588 g CO_2, 0,0488 g H_2O. — 0,1078 g Subst.: 16,8 ccm N (20°, 745 mm, 50 prozent. KOH).

$C_{11}H_{14}O_7N_4$	Ber. C 42,0	H 4,5	N 17,8
	Gef. „ 42,2	„ 5,3	„ 17,7

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester; kaum in Äther. Beim Abrauchen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erfolgte Zersetzung, als deren Produkt reichlich Ammoniumchlorid gefaßt wurde.

Versuche, 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol durch ausgedehnte Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids in 1,3-Dimethyl-spirodihydantoin bzw. Acetylderivate von ihm überzuführen, führten nicht zum Ziele. Nach 6stündiger Kochdauer wurde aus 2 g in 40 ccm etwa 0,8 g der eben beschriebenen Diacetylverbindung erhalten. Erwähnt sei, daß eine Überführung in 1,3-Dimethyl-spirodihydantoin ebenfalls nicht gelang, als 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol mit alkoholischer Salzsäure bei 45° abgeraucht wurde (keine Einwirkung); oder mit konz. Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde im Wasserbade erhitzt wurde[1]) (weitgehende Zersetzung).

[1]) Aufarbeitung nach Ann. Chem. 413, 84 (1916).

Reihe der 7,9-Diäthyl-harnsäure

7,9-Diäthyl-4,5-diacetoxyl-4,5-dihydro-harnsäure (Diacetyl-7,9-diäthyl-harnsäureglykol)

Eine Lösung von 2 g 7,9-Diäthyl-harnsäureglykol[1]) in 20 ccm Essigsäureanhydrid wurde $2^1/_2$ Stunden (vgl. unten) im Sieden erhalten und dann bei Unterdruck eingedampft. Um alles Lösungsmittel möglichst vollständig zu entfernen, wurde der Rückstand mehrfach mit Essigester abgeraucht. Erst jetzt ließ er sich aus 10 ccm Essigester durch Abkühlen und vorsichtigen Zusatz von etwas Äther krystallisieren. Ein weiteres Umkrystallisieren aus Essigester oder Alkohol machte nunmehr keine Schwierigkeiten mehr. Ausbeute an reinem Präparate 0,5 g. Rechteckig abgeschnittene Prismen. Schmelzpunkt 162—165° (k. Th.). Wurde bei der Darstellung des Stoffes etwa 6 Stunden gekocht, so war nichts Festes mehr zu fassen.

0,1005, 0,1196 g Subst.: 14,7 (18°, 752 mm), 17,3 (20°, 752 mm, 50 proz. KOH) ccm N.

$C_{13}H_{18}O_7N_4$ Ber. N 16,4 Gef. N 16,6, 16,4

Der Stoff löste sich leicht in Alkohol, Essigester, Chloroform; wenig in Wasser; kaum in Äther. Bemerkt sei, daß er sich beim Aufbewahren, auch im Exsiccator, anscheinend langsam verändert, was sich an einem Herabgehen des Schmelzpunktes, z. B. auf 145°, zeigte. 2 stündiges Kochen seiner alkoholischen Lösung veränderte ihn nicht. Eine Verseifung durch alkoholisches Ammoniak war nicht zu erreichen; Verschmierung trat dabei ein.

Mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure ließ sich die eben beschriebene Diacetylverbindung bei Zimmertemperatur nicht erhalten; es entstand eine Schmiere, aus der nichts Krystallisierbares mehr herauszuarbeiten war.

Eine Mono-acetyl-Verbindung war nicht zu fassen. Schon nach 4 Minuten langem Kochen einer Lösung von 1 g 7,9-Diäthyl-harnsäureglykol in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 0,4 g der Diacetylverbindung durch langsames Aufarbeiten

[1]) H. Biltz, Ber. 43, 1517 (1910).

gewonnen. Für ihre Darstellung dürfte eine noch kürzere Kochdauer als oben angeführt ist — etwa $^1/_2$ Stunde —, zu empfehlen sein.

Reihe der 3,7-Dimethyl-harnsäure

Das Ausgangsmaterial wurde durch Oxydation von Theobromin[1]) als Nebenprodukt neben Iso-apokaffein gewonnen, worüber neuerdings ausführlicher berichtet worden ist.[2]) So wurden etwa 10% Ausbeute erhalten. Umkrystallisiert wurde aus der 10- bis 11fachen Menge Wasser. Schmp. 203—204° (k. Th.) u. Zers.

Versuche zur Herstellung eines Monoacetyl-3,7-dimethyl-harnsäureglykols

Das Ziel wurde nicht erreicht. Wurde 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol mit der 20fachen Menge Essigsäureanhydrid 4 Minuten oder mit einem gleichteiligen Gemische von Essigsäureanhydrid und Eisessig 30 Minuten gekocht, so entstand die Diacetylverbindung; bei wesentlich kürzerer Einwirkung erfolgte keine Umsetzung; ebensowenig bei $^1/_2$ stündigem oder 3stündigem Erhitzen mit Eisessig zum Sieden.

3,7-Dimethyl-4,5-diacetoxyl-4,5-dihydro-harnsäure (Diacetyl-3,7-dimethyl-harnsäureglykol)

Eine Lösung von 2 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol in 20 ccm Essigsäureanhydrid wurde $^1/_2$ Stunde im Sieden erhalten. Der bei Unterdruck erhaltene, braune Abdampfrückstand wurde aus 15 ccm Essigester krystallisiert und in gleicher Weise umkrystallisiert. Ausbeute 1,6 g. Die Ausbeute sank, als bei der Darstellung 1 Stunde gekocht wurde, auf 0,7 g, bei 2stündigem Sieden auf 0,5 g. Blättchen von rhombischem Umriß. Schmp. 166° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1024 g Subst.: 0,1583 g CO_2, 0,0470 g H_2O. — 0,0994 g Subst.: 15,7 ccm N (20°, 752 mm, 50prozent. KOH).

$C_{11}H_{14}O_7N_4$	Ber. C 42,0	H 4,5	N 17,8
	Gef. „ 42,2	„ 5,1	„ 18,1

[1]) H. Biltz u. P. Damm, Ber. **46**, 3666 (1913).
[2]) H. Biltz u. L. Loewe, Ber. **64**, 1014 (1931).

Der Stoff löste sich reichlich in Äthyl- und Methylalkohol, Essigester; langsam und wohl unter Veränderung im Wasser; wenig in anderen organischen Lösungsmitteln; kaum in Äther. Diazomethan, aus Nitrosomethylurethan, führte in nicht krystallisierbare Schmieren über.

Verseifung. 1 g der eben beschriebenen Diacetylverbindung löste sich unter Wärmeabgabe in 5 ccm konz. wässeriger Ammoniaklösung. Durch Eindunsten im Vakuumexsiccator und Verreiben des gelben, schmierigen Rückstandes mit Wasser wurde 0,5 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol erhalten, das an Schmelz- und Mischschmelzpunkt und Krystallform erkannt wurde.

Überführung in den 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-äthylhalbäther. 1 g Diacetylverbindung wurde mit 15 ccm gesättigtem alkoholischen Ammoniak 5 Minuten gekocht. Beim Eindunsten der Lösung über Nacht schieden sich 0,7 g Rohprodukt aus, das mit warmem Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gefällt wurde. Umkrystallisiert wurde aus Wasser oder Alkohol. Ausbeute 0,5 g. Schmp. 225° (k. Th.). Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem reinen Vergleichspräparate[1]) (Schmp. 229°) lag bei 226°. (Ber. N 21,7%, gef. N 21,6%).

In entsprechender Weise wurde mit methylalkoholischem Ammoniak der bekannte 3,7-Dimethyl-harnsäureglykolmethylhalbäther vom Schmp. 240° (k. Th.) erhalten; sein Mischschmelzpunkt mit einem reinen Vergleichspräparate[2]) (247 bis 248°) lag bei 245°.

1-Methyl-3,7-diacetyl-5-acetoxyl-hydantoylamid

3,7-Dimethyl-harnsäureglykol erlitt bei längerer Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid einen Abbau. So, als 2 g und 40 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden oder mehr gekocht wurden. Durch Eindampfen und Krystallisieren aus Essigester wurde 0,6 g erhalten. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol, wobei sich weder Schmelzpunkt noch Krystallform änderten. Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche. Schmp. 150—152° (k. Th.).

[1]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 43 (1914). Über seine Beständigkeit gegen alkoholisches Ammoniak, vgl. ebendort S. 46.

[2]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 50 (1914).

0,1004 g Subst.: 0,1633 g CO_2, 0,0419 g H_2O. — 0,0993, 0,1011 g Subst.: 12,6 (17°, 742 mm), 12,4 (17°, 769 mm) ccm N.

$C_{11}H_{13}O_7N_3$	Ber. C 44,1	H 4,4	N 14,1	
	Gef. „ 44,4	„ 4,7	„ 14,3,	14,3

Reichlich löslich in Wasser, Alkohol, Essigester; kaum in Äther. Eine glatte Verseifung gelang weder beim Kochen der wässerigen Lösung, noch mit alkoholischer Ammoniaklösung.

Versuche, den 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-volläther zu acetylieren

2 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther[1]) und 40 ccm Essigsäureanhydrid wurden 2 Stunden im Sieden erhalten. Beim Aufarbeiten wurde 1 g des Ausgangsmaterials zurückerhalten und durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt; es wurde durch Schmelzpunkt und Analyse sichergestellt. Ein Teil des Ausgangsstoffes war bei der langen Acetylierung ersichtlich abgebaut worden; die Acetylierung war mit Absicht so lange ausgedehnt worden, um Eintritt von Acetyl, falls er überhaupt möglich ist, zu erzwingen.

3,7-Dimethyl-4-acetoxyl-5-methoxyl-4,5-dihydro-harnsäure

(O-Monoacetyl-3,7-dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther)

3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther wurde nach der Dammschen Vorschrift[2]) entweder aus dem Volläther oder unmittelbar aus Theobromin mit gutem Erfolge gewonnen. Ein Gemisch von 1 g mit 15 ccm Essigsäureanhydrid wurde 15 Minuten im Sieden gehalten; dann wurde die Lösung in einem Bechergläschen auf 5 ccm eingekocht, gekühlt, und mit etwa 10 ccm Äther versetzt. Es schieden sich 0,6 g Rohprodukt ab, das unter schnellem Arbeiten aus Alkohol ohne wesentliche Änderung des Schmelzpunktes umkrystallisiert werden konnte. Schmp. 180° (k. Th.) ohne Zers. Schräg abgeschnittene Prismen oder zu Büscheln vereinigte Nadeln.

0,1000 g Subst.: 0,1527 g CO_2, 0,0347 g H_2O. — 0,0993 g Subst.: 17,35 ccm N (23°, 751 mm).

[1]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 32, 37 (1914).
[2]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 50, 51 (1914).

$C_{10}H_{14}O_6N_4$	Ber. C 41,9	H 4,9	N 19,6
	Gef. „ 41,6	„ 5,0	„ 19,4

Löslich in Äthyl- und Methyl-alkohol, Essigester; kaum in Äther.

Verseifung. Bei etwas längerem Kochen einer alkoholischen Lösung begann Abspaltung von Acetyl, die sich in einem Steigen des Schmelzpunktes, z. B. auf 200°, bemerkbar machte. Mit alkoholischer Ammoniaklösung erfolgte glatte Verseifung zum Halbäther. In ein Gemisch von 0,7 g und 20 ccm entwässertem Alkohol wurde Ammoniak geleitet, bis alles gelöst war. Nach Einengen auf dem Wasserbade auf 10 ccm krystallisierten 0,5 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther aus. Schmp. 245° (k. Th.). Alkyl trat nicht unter Bildung eines Volläthers ein. Dies geschah auch nicht, als die Acetylverbindung mit Natriumalkoholat umgesetzt wurde; bemerkt sei, daß das aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung erhaltene Rohprodukt zunächst bei 225° schmolz, und erst nach Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt aufwies.

Ein Natriumsalz des 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäthers bildet sich beim Stehenlassen des Halbäthers oder seiner Acetylverbindung mit natriumalkoholathaltigem Alkohol. Es ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich bei ungefähr 90—120°. Eine Natriumbestimmung (ber. Na 8,6%, gef. Na 10,0%) bewies, daß 1 Natrium, sicher für den Wasserstoff von 9, eingetreten ist.

Eine entsprechende Acetylverbindung des 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-äthylhalbäthers ist bereits beschrieben[1]). Ihre Verseifung zum Äthylhalbäther erfolgte, wie eben beschrieben.

1-Methyl-5-methoxyl-3,7-diacetyl-hydantoylamid

Bei längerer Einwirkung von kochendem Essigsäureanhydrid entstand neben oder statt des Acetyl-methylhalbäthers ein Abbauprodukt. Ein Gemisch von 2 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther und 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 8 Stunden im Sieden erhalten. Nach Einkochen auf 5 ccm schied sich beim Kühlen und Versetzen mit Äther oder

[1]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 49 (1914).

nach Eindampfen bei Unterdruck und Verreiben des Rückstandes mit etwas Alkohol 1,5 g Rohprodukt ab. Umkrystallisiert wurde aus entwässertem Alkohol ohne wesentliche Änderung des Schmelzpunktes. Langgestreckte, feine Prismen mit schrägen, zueinander parallelen Endflächen. Schmp. 126° (k. Th.) ohne Zers.

0,1011, 0,0998 g Subst.: 0,1647, 0,1615 g CO_2, 0,0580, 0,0537 g H_2O. — 0,1066, 0,1002 g Subst.: 14,45 (17,5°, 752 mm), 13,66 (19°, 759 mm) ccm N.

$C_{10}H_{13}O_6N_3$	Ber. C 44,3	H 4,8	N 15,5	
	Gef. „ 44,4, 44,1	„ 6,4, 6,0	„ 15,6, 15,6	

Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Essigsäureanhydrid, Chloroform, Wasser; sehr wenig in Tetrachlorkohlenstoff; kaum in Äther.

Verseifung. 0,5 g löste sich unter Wärmeabgabe in 5 ccm alkoholischem Ammoniak. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Verreiben des Rückstandes mit wenig entwässertem Alkohol gab 0,2 g 1-Methyl-5-methoxyl-hydantoylamid[1]); Schmp. und Mischschmp. 225° (k. Th.). Ber. N 22,5%, gef. N 22,5%.

1-Methyl-5-äthoxyl-3,7-diacetyl-hydantoylamid

6 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-äthylhalbäther und 100 ccm Essigsäureanhydrid wurden 8 Stunden im Kochen gehalten. Der bei Unterdruck erhaltene Abdampfungsrückstand wurde aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 3,2 g. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Die Kryställchen haben sehr verschiedene Ausbildungsformen, häufig rhombisch oder sechsseitig umgrenzte Blättchen, wahrscheinlich triklin, obwohl eine Symmetrieebene oft vorgetäuscht wird. Schmp. 151° (k. Th.) ohne wesentliche Zersetzung.

0,1098 g Subst.: 14,55 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{11}H_{15}O_6N_3$	Ber. N 14,7	Gef. N 15,0

Die Löslichkeiten waren die gleichen wie bei der Methoxylverbindung.

Verseifung. 0,5 g und 5 ccm ammoniakalische Ammoniaklösung erwärmten sich. Die Lösung wurde auf dem Wasser-

[1]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 92 (1914).

bade eingedampft, und der Rückstand mit wenig entwässertem Alkohol vermischt. Der Krystallbrei gab auf Ton 0,2 g Ausbeute. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Blättchen von rhombischem Umrisse. Schmp. 185° (k. Th.). Der gleiche Schmelzpunkt war schon früher[1]) beobachtet worden, während auf andere Weise hergestellte Präparate um fast 20° höher schmolzen.

Reihe der 1,3-Dimethyl-harnsäure

1,3-Dimethyl-4,5-diacetoxyl-4,5-dihydro-harnsäure (Diacetyl-1,3-dimethyl-harnsäureglykol)

Eine Acetylierung durch kochendes Essigsäureanhydrid glückte bei dem nur mäßig beständigen 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol nicht. Zwar ließ sich der Stoff bei schnellem Arbeiten aus ihm unverändert umkrystallisieren. Nach längerer Kochdauer ($^1/_2$—1 Stunde) wurden beim Abdampfen der Lösung bei Unterdruck rote Produkte erhalten, deren Aufarbeitung ersichtlich schwierig und kaum lohnend erschien. Schließlich gelang die Acetylierung auf folgende Weise:

Ein Gemisch von 1 g 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol und 5 ccm Essigsäureanhydrid erwärmte sich nach Zugabe von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure stark. Beim Erkalten kamen 0,4 g Krystalle. Das Filtrat erwärmte sich beim Versetzen mit Alkohol unter Essigesterbildung stark und schäumte auf. Es wurde bei milder Temperatur eingedunstet und lieferte noch 0,3 g Diacetylverbindung. Aus entwässertem Alkohol kamen Täfelchen von rhombischem Umriß oder annähernd rechteckige Täfelchen mit abgestumpften Ecken. Schmelzpunkt 160—165° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung.

3,230 mg Subst.: 5,044 mg CO_2, 1,410 mg H_2O. — 3,984 mg Subst.: 0,635 ccm N (26°, 741,5 mm).

$C_{11}H_{14}O_7N_4$	Ber. C 42,0	H 4,5	N 17,8
	Gef. „ 42,6	„ 4,9	„ 17,9

Sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid, Aceton, Chloroform, Essigester; leicht in Alkohol, der sich zum Umkrystallisieren besonders eignet, Methylalkohol, Wasser; kaum in Äther.

---

[1]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 91 (1914).

1,3-Dimethyl-5-acetoxyl-7-acetyl-uramil

Ein Gemisch von 1,5 g Diacetyl-1,3-dimethyl-harnsäureglykol und 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde $1^1/_2$ bis 2 Stunden gekocht und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde aus Essigester unter Aufarbeiten der Mutterlauge umkrystallisiert. 1,2 g. Aus Alkohol feine zu Büscheln verwachsene Nadeln. Schmp. 180° (k. Th.) unter Aufschäumen und Bräunlichrotfärbung.

3,544 mg Subst.: 5,852 mg CO_2, 1,585 mg H_2O. — 3,084 mg Subst.: 0,430 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{10}H_{13}O_6N_3$	Ber. C 44,3	H 4,8	N 15,5
	Gef. „ 45,0	„ 5,0	„ 15,8

Leicht löslich in Essigester, Aceton, Chloroform; löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Wasser; kaum in Äther.

Darstellung aus 1,3-Dimethyl-7-acetyl-uramil. In ein Gemisch von 0,4 g 1,3-Dimethyl-7-acetyl-uramil[1]) und 2 ccm Essigsäureanhydrid wurde lebhaft Chlor geleitet. Aus der Lösung kam bald 0,2 g weniger reines Produkt und aus dem Filtrate davon 0,1 g fast reines Produkt. Gereinigt wurde durch Umkrystallisieren aus Essigester und aus Alkohol. Schmelzpunkt und Krystallform wie oben. Eine N-Bestimmung bestätigte.

1,3-Dimethyl-5-äthoxyl-7-acetyl-uramil.[2]) Während kochender Methylalkohol das 1,3-Dimethyl-5-acetoxyl-7-acetyl-uramil nicht veränderte, ersetzte Äthylalkohol in ihm das Acetoxyl durch Äthoxyl. Eine Verseifung fand dabei nicht statt.

0,7 g 1,3-Dimethyl-5-acetoxyl-7-acetyl-uramil und 30 ccm entwässerter Alkohol wurden 2 Stunden im Kochen gehalten. Beim Eindunsten der Lösung kamen 0,4 g. Aus Essigester flache, gestreckte Prismen mit schräger Endigung; aus Alkohol rechteckige Blättchen. Schmp. etwa 210° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung.

4,087, 3,898 mg Subst.: 7,012, 6,663 mg CO_2, 2,245, 2,185 mg H_2O. — 3,131 mg Subst.: 0,423 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{10}H_{15}O_5N_3$	Ber. C 46,7	H 5,9	N 16,3
	Gef. „ 46,8, 46,6	„ 6,1, 6,3	„ 15,8

[1]) H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. **404**, 174 (1914).
[2]) H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. **404**, 172 (1914).

Reduktion von 0,1 g mit konz. Jodwasserstoffsäure führte zu 0,05 g 1,3-Dimethyl-uramil.[1]) Rötung von 220° ab, Zersetzung bei etwa 300°.

1,3-Dimethyl-4-acetoxyl-5-äthoxyl-dihydroharnsäure (1,3-Dimethyl-O-acetyl-harnsäureglykol-äthylhalbäther)

Kochender Äthylalkohol ersetzte in dem Diacetyl-1,3-dimethyl-harnsäureglykol ein Acetoxyl durch Äthoxyl; zweifellos das an Stelle 5.

Aus einer Lösung von 1,2 g 1,3-Dimethyl-4,5-diacetoxyl-dihydroharnsäure in 40 ccm entwässertem Alkohol krystallisierte nach 2stündigem Kochen und Einengen 1,1 g rechteckig abgeschnittene Prismen. Schmp. 175—180° (k. Th.) unter schwacher Rötung; bei etwa 190° starke Rötung und Zersetzung.

3,641, 3,759 mg Subst.: 5,901, 6,155 mg CO_2, 1,825, 1,851 mg H_2O. — 3,263, 2,491 mg Subst.: 0,560 (18°, 749 mm), 0,423 (18°, 746 mm) ccm N. — 0,0320 mg Subst.: nach Vieböck, 6,6 ccm n/10-Thiosulfat (log. Titer 99085).

$C_{11}H_{16}O_6N_4$	Ber.	C	43,9		H	5,4	N	18,6	OC_2H_5	15,0
	Gef.	„	44,2,	44,6	„	5,6, 5,5	„	19,8, 19,6	„	15,2

Versuch, den 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol-äthylhalbäther zu acetylieren

Diese Versuche hätten zu dem eben beschriebenen Stoffe führen können. Es war aber nicht der Fall. Eine Reihe von Versuchen, bei denen 1 g Halbäther mit 40 ccm Essigsäureanhydrid verschieden lange ($^1/_2$, 1, 2, 4, 6 Stunden) im Kochen gehalten war, zeigte, daß der Halbäther sich im wesentlichen nicht veränderte. Ein neuer Beleg für die schon bekannte, außerordentlich große Beständigkeit der 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol-halbäther. Nur einmal wurde nach 1stündiger Kochdauer ein Stoff vom Zersetzungsp. 160° erhalten.

Versuche, die 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol-dialkylvolläther zu acetylieren

Die genannten Volläther wurden nach H. Biltz und K. Strufe[2]) hergestellt. Wie schon damals (vgl. auf S. 169) angegeben wurde, erwies es sich als nötig, schnell zu arbeiten,

[1]) H. Biltz u. P. Damm, Ber. **46**, 3670 (1913).
[2]) H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. **413**, 162—163 (1914).

damit eine Aufspaltung zu 1,3-Dimethyl-5-alkoxyl-pseudoharnsäuren vermieden wird.

Als 1 g Diäthyläther mit 40 ccm Essigsäureanhydrid $^1/_2$, 1 oder 2 Stunden im Kochen gehalten wurde, wurde jedesmal beim Aufarbeiten 1,3-Dimethyl-5-äthoxyl-Δ-4,9-isoharnsäure in einer Ausbeute von 0,5 bis 0,6 g erhalten. Schmp. 195° (k. Th.) ohne Zers.; ebenso Mischschmelzpunkt. Ber. N 23,3%, gef. N 23,1%.

In gleicher Weise wurde aus dem Dimethyläther die entsprechende 1,3-Dimethyl-5-methoxyl-Δ-4,9-isoharnsäure vom Schmp. 207° (k. Th.) erhalten. Ber. OCH_3 13,7%, gef. OCH_3 14,3%.